

TESIS CARRERA DE DOCTORADO EN FÍSICA

**EFFECTOS MAGNETOELÁSTICOS EN SISTEMAS A
BASE DE GADOLINIO**

Diana María Betancourth
Doctorando

Dr. Víctor Félix Correa
Director

Dr. Daniel Julio García
Co-director

Miembros del Jurado

Dra. Gladys Nieva (Instituto Balseiro)
Dr. Luis Oscar Manuel (Instituto de Física Rosario)
Dr. Sebastian Bustingorry (CONICET, CAB)

Marzo de 2019

Div. Bajas Temperaturas– Centro Atómico Bariloche

Instituto Balseiro
Universidad Nacional de Cuyo
Comisión Nacional de Energía Atómica
Argentina

A mis abuelos Libia y Eduardo

Índice de símbolos

INSTITUCIONES

CAB	Centro Atómico Bariloche
CNEA	Comisión de Energía Atómica
CONICET	Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas
IB	Instituto Balseiro

CONSTANTES Y FACTORES

R	Tierra rara
M	Metal de transición
T_N	Temperatura de Néel
\mathcal{J}	Interacción de acoplamiento
\mathbf{J}	Operador de momento angular total
J	Momento angular total (Módulo)
L	Momento angular orbital (Módulo)
S	Momento angular de espín
κ_B	Constante de Boltzman
τ	Tiempo de relajación
μ_B	Magnetón de Bohr
a_0	Radio de Bohr

TÉRMINOS GENERALES

AFM	Antiferromagnético
FM	Ferromagnético
RKKY	Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida
ES	Exchange Striction
SCES	Strongly Correlated Electron Systems
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
SEM	Scanning Electron Microscopy
XRD	X-Ray Difracction
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
CEF	Crystal Electric Field
QMC	Quantum Monte Carlo
ALPS	Algorithms and Libraries for Physics Simulations
DFT	Density Funtional Theory
Math	Wolfram Mathematica

Índice de contenidos

Índice de símbolos	v
Índice de contenidos	vii
Índice de figuras	xi
Índice de tablas	xix
Resumen	xxiii
Abstract	xxv
1. Introducción	1
1.1. Efectos magnetoelásticos	2
1.2. Sistemas $RMI n_5$	4
1.3. Sistemas a base de Gadolinio	6
1.4. Estructura de la tesis	11
2. Fundamentos teóricos y herramientas de cálculo	13
2.1. Energías presentes en los sistemas $GdMI n_5$	16
2.1.1. Energía de intercambio	16
2.1.2. Energía dipolar	19
2.1.3. Campo cristalino	20
2.1.4. Energía elástica	23
2.1.5. Energía Zeeman	23
2.1.6. Frustración	23
2.2. Técnicas numéricas y analíticas utilizadas	26
2.2.1. Campo medio	27
2.2.2. Ondas de espín	28
2.2.3. Método de Monte Carlo	34
2.2.4. Aproximación de espines clásicos	39
2.2.5. Resumen	44

3. Técnicas Experimentales	47
3.1. Crecimiento de monocristales	48
3.2. Caracterizaciones primarias	49
3.2.1. Espectrometría por dispersión de energía (EDS)	49
3.2.2. Difracción de rayos X (DRX)	50
3.2.3. Susceptibilidad magnética	52
3.3. Dilatometría	53
3.3.1. Expansión térmica	59
3.3.2. Magnetostricción	61
3.4. Otras Técnicas	62
3.4.1. Calorimetría	62
3.4.2. Método de cuatro puntas	65
3.5. Resumen	67
4. Resultados I: Conociendo a los monocristales	69
4.1. Parámetros de crecimiento	69
4.2. Caracterización composicional y estructural	71
4.3. Susceptibilidad magnética	74
4.4. Calor específico	79
4.5. Expansión térmica	80
4.6. Resistividad eléctrica	81
4.7. Simulaciones	82
4.7.1. Susceptibilidad magnética	82
4.7.2. Calor específico	85
4.7.3. ab-initio	90
4.8. Conclusiones	94
5. Resultados II: Campos magnéticos altos	97
5.1. Susceptibilidad magnética	97
5.2. Magnetostricción - Expansión térmica	101
5.3. Magnetorresistencia	107
5.4. Conclusiones	109
6. Efectos Magnetoelásticos	111
6.1. Importancia del modelo	112
6.2. Presentación del modelo	113
6.2.1. Parámetros iniciales	115
6.3. Configuraciones de espines en el estado fundamental sin distorsiones . .	116
6.4. Configuraciones de espines en el estado fundamental con distorsiones .	122
6.4.1. Energía Dipolar	123

6.4.2. Energía del campo cristalino con deformación	127
6.4.3. Energía de intercambio con deformaciones	131
6.4.4. Resumen resultados numéricos	136
6.5. Estudio analítico	138
6.5.1. Estudio analítico sin campo	140
6.5.2. Estudio analítico con campo	146
6.5.3. Parámetros fenomenológicos	155
6.5.4. $GdCoIn_5$	157
6.5.5. $GdRhIn_5$	163
6.6. Modificaciones en el estudio analítico	164
6.7. Conclusiones	168
7. Conclusiones	171
8. Perspectivas	173
8.1. Caracterización primaria	173
8.2. Susceptibilidad magnética	174
8.3. Magnetostricción	176
A. Efectos del campo cristalino	181
B. Quantum Monte Carlo	185
B.1. Modelo utilizado	187
B.2. Susceptibilidad magnética	187
B.3. Calor específico	190
B.4. Magnetización	192
B.5. Simulaciones en el Gadolinio	194
B.5.1. Deficiencias	196
C. Ondas de espín	199
C.1. Ondas de espín G-AFM (tipo ajedrez)	199
C.2. Ondas de espín C-AFM (tipo cadenas)	200
D. Constantes elásticas	201
D.0.1. Sistemas $CeCoIn_5$ y $CeRhIn_5$	201
D.0.2. Cálculos DFT	203
D.0.3. Valores finales	204
Bibliografía	205
Publicaciones asociadas	221

Agradecimientos

223

Índice de figuras

1.1. Magnetostricción longitudinal para el $GdCoIn_5$ con $T=5K$	3
1.2. Estructura tetragonal de los monocristales $RMI n_5$	4
1.3. Mediciones de magnetostricción reportadas para sistemas tetragonales a base de Gadolinio.	7
1.4. Mecanismo ES a) Momentos sin preferencia espacial, para b) y c) existe preferencia espacial.	8
1.5. Distorsión esperada por el mecanismo ES en un sistema bidimensional con ordenamiento C-AFM.	9
1.6. a) Estructura $2q$ b) Comparación entre la medición de magnetostricción y el nuevo modelo con ordenamientos $2q$	10
2.1. Configuración electrónica para el a) Gd y b) el ión estable Gd^{3+} cuando el Gd ha perdido tres electrones (dos de la capas s y uno de la capa d).	14
2.2. Interacción RKKY en función de la separación r entre dos momentos magnéticos.	18
2.3. a) Frustración geométrica. Arreglos antiferromagnético en una celda cuadrada b) G-AFM y c) C-AFM.	24
2.4. Energía del estado fundamental para un arreglo bidimensional con órdenes G-AFM y el C-AFM con $\mathcal{J}_0=1K$ y $S=1$	26
2.5. Ondas de espín en sistemas: a) Ferromagnético $1D$ y b) C-AFM $3D$	28
2.6. Arreglo ferromagnético en una dimensión.	29
2.7. Arreglo Antiferromagnético en una dimensión.	30
2.8. Arreglo G-AFM con interacción sólo a primeros vecinos con $S=7/2$ y $\mathcal{J}=1$, a) representación cúbica y b) relación de dispersión	31
2.9. Arreglo G-AFM con interacciones $S = 7/2$, $\mathcal{J}_0=1$, $\mathcal{J}_1=0.25$ y $\mathcal{J}_2=0.5$, a) representación cúbica y b) relación de dispersión	32
2.10. Arreglo C-AFM con $S=7/2$, $\mathcal{J}_0=1$, $\mathcal{J}_1=2$ y $\mathcal{J}_2=0.5$ a) Arreglo cúbico y relación de dispersión con interacciones b) \mathcal{J}_0 y \mathcal{J}_1 , c) \mathcal{J}_0 , \mathcal{J}_1 y \mathcal{J}_2	33
2.11. Calor específico para diferentes arreglos antiferromagnéticos	33

2.12. a) Cadena de espines en 1D. b) Formación de cadenas en 2D en la línea de tiempo imaginario. c) Construcción de las líneas de mundo en una cadena.	37
2.13. Proceso de termalización en las simulaciones utilizando el <i>QMC</i> .	39
2.14. a) Espín clásico definido a través del ángulo φ , b) Arreglo de espines clásicos bidimensional 2×2 .	41
2.15. Arreglos bidimensionales para diferentes tamaños $L \times L$ después de minimizar la energía. Los recuadros rojos muestran regiones donde los efectos de borde son despreciables.	42
2.16. Celda base de cuatro espines la cual esta rodeada de celdas imágenes, que permiten formar un nuevo arreglo de 10×10 espines.	43
2.17. a) Espín definido a través de los ángulos ζ y φ b) Arreglo de espines con su orientación en la celda tetragonal.	43
2.18. Diferentes arreglos de espines.	44
3.1. Pasos/equipos para el crecimiento de los monocristales de <i>RMIn₅</i> .	49
3.2. Ordenamiento de átomos en un cristal 2D con interferencia constructiva en el formalismo de Bragg	51
3.3. Esquema del magnetómetro SQUID.	53
3.4. Esquema del dilatómetro capacitivo.	54
3.5. Fotografía del dilatómetro y su portamuestras	55
3.6. Circuito eléctrico del capacitómetro comercial Andeen-Hagerling (AH2700A).	56
3.7. Conexión a tres terminales a) Circuito eléctrico b) Esquema de conexión real.	57
3.8. Esquema simplificado y fotografía del crióstato Oxford	58
3.9. Esquema simplificado de la medición de temperatura utilizando el controlador Conductus LTC-21	58
3.10. Energía potencial en función de la distancia interatómica a) Curva simétrica b) Curva asimétrica.	59
3.11. Esquema del microcalorímetro de membrana.	63
3.12. a) Esquema de la técnica de relajación para la medición del calor específico y b) analogía de la técnica con un circuito eléctrico.	64
3.13. a) Pulso de potencia vs tiempo. b) Evolución de la temperatura vs tiempo.	65
3.14. Método utilizado para la medición de la resistencia eléctrica	66
3.15. Esquema del rotador y ensamble utilizado en las mediciones de Magnetoresistencia	67
4.1. Rampas de temperaturas utilizadas para el crecimiento de los monocristales: a) <i>GdCoIn₅</i> , b) <i>GdRhIn₅</i> , c) <i>TbCoIn₅</i> y d) crisoles utilizados durante los crecimientos.	71

4.2. Gráficos composicionales obtenidos a través del EDS y fotografías de los monocristales a) $GdCoIn_5$ b) $GdRhIn_5$ y c) $TbCoIn_5$	72
4.3. Estructura tetragonal de los monocristales $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$	73
4.4. Difractogramas y FWHM obtenidos para los diferentes monocristales .	74
4.5. Susceptibilidad magnética y su inversa en función de la temperatura, para campos magnéticos aplicados de $B=1T$	75
4.6. Ciclos de histéresis obtenidos para $T=5K$. a) Sistema $GdCoIn_5$ b) Sólo Co .	78
4.7. Mediciones de calor específico para los monocristales de $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$	79
4.8. Comparación entre las diferentes técnicas experimentales utilizadas para la medición del calor específico en el $GdCoIn_5$	80
4.9. Expansión térmica a lo largo del eje x donde $x=a,b$ para el: a) $GdCoIn_5$ y el b) $GdRhIn_5$	80
4.10. a) Mediciones de resistividad eléctrica para los monocristales de $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$ y su b) resistividad eléctrica en función de T^2 para bajas temperaturas.	81
4.11. Simulación de la susceptibilidad magnética y su inversa para $S=7/2$. .	83
4.12. Susceptibilidad magnética isotropizada y su ajuste teórico.	84
4.13. Ajuste de las mediciones de calor específico para el $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$	85
4.14. Simulaciones de calor específico para $S=7/2$ y diferentes valores de N . .	86
4.15. Extrapolación del calor específico a un L infinito a) en la temperatura de transición b) otras temperaturas.	87
4.16. Comparación entre el calor específico para N infinito y N finitos. . . .	87
4.17. a) Contribución magnética al calor específico para bajas temperaturas. b) Contribución magnética total al calor específico.	89
4.18. Configuraciones magnéticas y sus interacciones de acoplamiento.	91
5.1. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para el $GdCoIn_5$ para a) $B = 5T$, b) $B = 2T$	98
5.2. Comportamiento de las susceptibilidades magnéticas para el $GdCoIn_5$ en función del campo magnético, donde $\chi(min)$ y $\chi(T_N)$ indican el valor mínimo de la susceptibilidad en el régimen ordenado y la susceptibilidad en la temperatura de transición, respectivamente.	99
5.3. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para los monocristales de $GdRhIn_5$	100
5.4. Esquema utilizado para la medición de la magnetostricción y expansión térmica longitudinal.	101
5.5. Magnetostricción forzada longitudinal a lo largo de a para el $GdCoIn_5$.	102
5.6. Magnetostricción forzada longitudinal a lo largo de c para el $GdCoIn_5$.	102

5.7. Magnetostricciones forzada y espontánea a lo largo del eje a para el $GdCoIn_5$	103
5.8. Magnetostricción espontánea a lo largo del eje a como función cuadrática de la temperatura para el $GdCoIn_5$. a) $0 < T < 55K$ b) $0 < T < 90K$. . .	104
5.9. Comportamiento de la magnetostricción a lo largo del eje a en el $GdCoIn_5$ para a) $0 < T < 45K$ b) $0 < T < 85K$	105
5.10. Magnetostricciones espontánea y forzada como función de la temperatura a lo largo del eje c en el $GdCoIn_5$	106
5.11. Magnetostricción espontánea a lo largo del eje c , como función cuadrática de la temperatura para el $GdCoIn_5$. a) $0 < T < 40K$ b) $0 < T < 55K$. .	106
5.12. Magnetostricción forzada longitudinal a lo largo de a para el $GdRhIn_5$	107
5.13. Magnetostricción espontánea a lo largo del eje a , como función cuadrática de la temperatura para el $GdRhIn_5$ a) $0 < T < 65K$ b) $0 < T < 85K$. . .	107
5.14. Resistividad en función de la temperatura para a) $B=0$, b) $B=1T$, $8T$, $16T$	108
5.15. Magnetorresistencia para el $GdCoIn_5$. a) $T=20K$ b) $T=40K$	108
5.16. Diferencia de magnetostricción para los sistemas a) $GdCoIn_5$ y b) $GdRhIn_5$, donde $\Delta L_a(B=6T)$, $\Delta L_a(B=0T)$, son valores obtenidos de la medición experimental de la magnetostricción forzada longitudinal a lo largo del eje a . c) Diferencia de la magnetostricción de a) y b) normalizada. . . .	110
5.17. Resumen de las diferentes magnetostricciones en el $GdCoIn_5$	110
6.1. Diferentes ordenamientos C-AFM $_{x(x,y,z)}$	117
6.2. Configuraciones de espín denominadas arreglos- θ	118
6.3. Energía dipolar al rotar una configuración C-AFM $_{x(z)}$ en el plano xz . .	120
6.4. Energía dipolar al rotar una configuración C-AFM $_{x(y)}$ en el plano xy . .	121
6.5. Energía dipolar de los arreglos- θ variando la cantidad de espines N . .	121
6.6. a) Extrapolación de la energía dipolar para algunos arreglos- θ . b) energías dipolares para los arreglos con rotaciones ζ y arreglos- θ , con $N=12^3$ espines.	122
6.7. Deformaciones en la celda tetragonal base.	123
6.8. Comportamiento de la energía dipolar en función de la deformación δa . La energía de intercambio no depende de las deformaciones. Se han utilizado los parámetros de red en tabla 6.1, donde $\Delta \mathcal{E}_D = \mathcal{E}_D(\delta a) - \mathcal{E}_D(\delta a=0)$	124
6.9. a) Energía Dipolar con y sin deformación, b) Derivada de la energía dipolar en función de la deformación arbitraria en el parámetro de red a ($\delta a=2 \times 10^{-3} \text{\AA}$).	125
6.10. Energía total en función de las deformaciones δa y δb , donde $\Delta \mathcal{E} = \mathcal{E}(\delta a, \delta b) - \mathcal{E}_0(\delta a=0, \delta b=0)$ con $\mathcal{E}_0(\delta a=0, \delta b=0)=46.991K$	126

6.11. Proyección de la superficie obtenida al minimizar la energía, en el plano de las deformaciones δa y δb , donde $\Delta\mathcal{E}=\mathcal{E}(\delta a, \delta b) - \mathcal{E}_0(\delta a=0, \delta b=0)$ con $\mathcal{E}_0(\delta a=0, \delta b=0)=46.991\text{K}$	127
6.12. Superficie de energía total obtenida incluyendo los efectos de campo cristalino en función de las deformaciones δa y δb , con $\Delta\mathcal{E}=\mathcal{E}(\delta a, \delta b) - \mathcal{E}_0(\delta a=0, \delta b=0)$. Se han utilizado los parámetros iniciales (sección 6.2.1).	128
6.13. Deformaciones mínimas δa y δb incluyendo efectos de campo cristalino, con $A=0.4\text{K}/\text{\AA}$	129
6.14. Movimiento de las deformaciones en función de un campo magnético aplicado paralelo a x utilizando los parámetros iniciales (sección 6.2.1). Los desplazamientos en la figura se han exagerado.	130
6.15. Magnetostricción obtenida incluyendo los efectos de campo cristalino (se han utilizado los parámetros iniciales, sección 6.2.1).	131
6.16. Energía total utilizando los parámetros iniciales (sección 6.2.1) y las derivadas en las constantes de intercambio (tabla 6.5) con $\Delta\mathcal{E}=\mathcal{E}(\delta a, \delta b) - \mathcal{E}_0(\delta a=0, \delta b=0)$	133
6.17. Deformaciones mínimas δa y δb . Los desplazamientos de los mínimos se han exagerado. $\Delta\mathcal{E}=\mathcal{E}(\delta a, \delta b) - \mathcal{E}_0(\delta a=0, \delta b=0)$	134
6.18. Magnetostricción obtenida incluyendo las deformaciones en las constantes de acoplamiento (tabla 6.5) y los parámetros iniciales (sección 6.2.1)	135
6.19. Diferentes superficies de energía mínima incluyendo las deformaciones en las constantes de acoplamiento (tabla 6.5) y los parámetros iniciales (sección 6.2.1), donde $\Delta\mathcal{E}=\mathcal{E}(\delta a, \delta b) - \mathcal{E}_0(\delta a=0, \delta b=0)$	135
6.20. Deformaciones que minimizan la energía para las configuraciones C-AFM $_{x(z)}$ y C-AFM $_{y(z)}$, donde $\Delta\mathcal{E}=\mathcal{E}(\delta a, \delta b) - \mathcal{E}_0(\delta a=0, \delta b=0)$	136
6.21. Curva de magnetostricción forzada que se busca obtener.	141
6.22. Comportamiento de dos ordenamientos C-AFM cuando se aplica un campo magnético a lo largo de eje x	146
6.23. Energía total obtenida para los ordenamientos C-AFM $_{y(y)}$, C-AFM $_{y(y)}$, C-AFM $_{y(z)}$ y C-AFM $_{x(z)}$ en función de un campo magnético a lo largo de x . Se han utilizado las derivadas en las constantes de acoplamiento (tabla 6.5) y los parámetros iniciales (sección 6.2.1)	147
6.24. Movimiento de los mínimos de energía en función del campo magnético para los ordenamientos C-AFM $_{y(y)}$, C-AFM $_{y(y)}$, C-AFM $_{y(z)}$ y C-AFM $_{x(z)}$. Se han utilizado las derivadas en las constantes de acoplamiento (tabla 6.5) y los parámetros iniciales (sección 6.2.1). $\Delta\mathcal{E}=\mathcal{E}(\delta a, \delta b) - \mathcal{E}_0(\delta a=0, \delta b=0)$	148

6.25. Seguimiento de las deformaciones obtenidas en función del campo para los los ordenamientos C-AFM _{x(x)} , C-AFM _{y(y)} , C-AFM _{y(z)} y C-AFM _{x(z)} con $B \parallel x$.	149
6.26. Movimiento de los mínimos de energía en función del campo magnético para los ordenamientos C-AFM _{x(x)} , C-AFM _{y(y)} , C-AFM _{x(z)} y C-AFM _{y(z)} con $B \parallel x$.	159
6.27. Deformaciones obtenidas a través del estudio analítico para el $GdCoIn_5$.	160
6.28. Comparación entre la magnetostricción forzada a lo largo del eje a resultante del estudio analítico y la magnetostricción experimental.	161
6.29. Comparación entre la curva experimental de la magnetostricción forzada a lo largo del eje a y los parámetros finales. b) Comparación entre las curvas de magnetostricción obtenidas desde el estudio analítico y los parámetros ab-initio.	162
6.30. Comparación entre la magnetostricción forzada a lo largo del eje a obtenida con los parámetros finales y la medición experimental para el $GdRhIn_5$.	163
6.31. Comparación de la magnetostricción del estudio analítico y la experimental utilizando una constante elástica $C_{el}=70000\text{K}/\text{\AA}$.	167
6.32. Comparación de la magnetostricción del estudio analítico y la magnetostricción experimental para diferentes valores de la constante elástica.	167
6.33. Comparación de la magnetostricción con parámetros finales y la magnetostricción experimental.	168
8.1. I) susceptibilidad magnética para $GdRh(Cd_xIn_{1-x})_5$ con $x=0.025$. II) inversa de la susceptibilidad magnética.	174
8.2. I) Susceptibilidad magnética para $GdRh(Cd_xIn_{1-x})_5$ con $x=0.05$, II) Rango acotado en temperatura, III) inversa de la susceptibilidad magnética.	175
8.3. I) Susceptibilidad magnética para $GdRh(Cd_xIn_{1-x})_5$ con $x=0.075$, II) Rango acotado en temperatura, III) inversa de la susceptibilidad magnética.	175
8.4. I) Susceptibilidad magnética para $GdRh(Cd_xIn_{1-x})_5$ con $x=0.1$, II) Rango acotado en temperatura, III) inversa de la susceptibilidad magnética.	176
8.5. Magnetostricción a lo largo de los ejes a y b para el $GdRh(Cd_xIn_{1-x})_5$ con $x=0.025$.	177
8.6. Comparación entre la magnetostricción forzada a lo largo del eje a , teórica y experimental para el $GdRh(Cd_xIn_{1-x})_5$ con $x=0.025$.	178
8.7. Magnetostricción longitudinal a lo largo del eje a para el $GdRh(Cd_xIn_{1-x})_5$ con $x=0.05$ a) $T=2.5\text{K}$ y 10K b) 20K y 42K .	179
8.8. Magnetostricción longitudinal a lo largo del eje a para el $GdRh(Cd_xIn_{1-x})_5$ con $x=0.075$ a diferentes temperaturas.	179

B.1. Simulaciones de la susceptibilidad magnética χ para diferentes tamaños de espines S con $N=6^3$. Se utilizó $Th=1\times 10^4$ y $Sw=2\times 10^4$	188
B.2. a) Susceptibilidad magnética χ normalizada para diferentes espines S . b) Susceptibilidad magnética para un tamaño de espín $S = 7/2$ con su error estadístico.	189
B.3. Calor específico para diferentes tamaños de espín S con $N=6^3$. Para $S=1/2, 1, 3/2, 2$ se utilizó $Th=1\times 10^4$ y $Sw=2\times 10^4$. Para $S=5/2, 3, 7/2, 4, 9/2$ se usó $Th=4\times 10^4$ y $Sw=8\times 10^4$	190
B.4. Simulaciones de la susceptibilidad magnética χ para diferentes tamaños de espines S con $N=6^3$. Para $S=1/2, 1, 3/2, 2$ se utilizó $Th=1\times 10^4$ y $Sw=2\times 10^4$. Para $S=5/2, 3, 7/2, 4, 9/2$ se usó $Th=4\times 10^4$ y $Sw=8\times 10^4$	192
B.5. Simulaciones de calor específico con su error estadístico variando la cantidades de espines N , los tiempos de termalización Th y los tiempos de medición Sw	192
B.6. Simulaciones de la magnetización para $S=7/2$ en función del campo magnético para diferentes temperaturas. Se utilizó $Th=2\times 10^4$ y $Sw=4\times 10^4$	193
B.7. Simulaciones de la magnetización para $S=1/2$ variando la cantidades de espines N , los tiempos de termalización Th y los tiempos de medición Sw	194
B.8. Comparación entre el calor específico para N infinito y N finitos	195
B.9. Simulación de la susceptibilidad magnética incluyendo interacciones hasta los terceros vecinos.	196
B.10. Simulación del calor específico incluyendo interacciones hasta los terceros vecinos.	196
C.1. Calor específico a bajas temperaturas utilizando diferentes modelos obtenidos con la técnica de ondas de espín.	200
D.1. Energía elástica con deformaciones a lo largo de a y c	203
D.2. Deformaciones en los parámetros de red a y c obtenidos a través de DFT.	204

Índice de tablas

1.1. Temperaturas de Néel y de transición superconductora (en negrita) en Kelvin, para los compuestos $RMI n_5$ a presión ambiente.	5
2.1. Parámetros básicos utilizados en una plantilla de parámetros	39
3.1. Comparación entre diferentes técnicas utilizadas para realizar mediciones de magnetostricción.	61
4.1. Comparación entre algunos parámetros de crecimiento para los monocristales de $GdCoIn_5$, $GdRhIn_5$ y $TbCoIn_5$	71
4.2. Composición en porcentaje atómico promedio obtenido a través del EDS	72
4.3. Parámetros de red de los monocristales obtenidos.	73
4.4. Parámetros obtenidos a partir de las mediciones de susceptibilidad magnética, en el régimen paramagnético para $T > 150K$	75
4.5. Diferencia de energía $\Delta\mathcal{E}(K)$ con respecto al estado fundamental AFM-3 (C-AFM).	92
4.6. Valores obtenidos para las constantes de acoplamiento de los sistemas de $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$	93
4.7. Comparación entre las temperaturas de transición T_N y las temperaturas Curie-Weiss T_{cw} obtenidas. El valor de $T_N(Exp.)$ se obtuvo a partir de las mediciones de calor específico, mientras que para $\theta_{cw}(Exp.)$ se ha utilizado el valor policristalino de las mediciones de susceptibilidad magnética (capítulo 4).	94
5.1. Parámetros obtenidos a partir de las mediciones de susceptibilidad magnética para el $GdCoIn_5$	99
5.2. Parámetros obtenidos a partir de las mediciones de susceptibilidad magnética para el $GdRhIn_5$	101
5.3. Valores de la magnetostricción espontánea y forzada para los sistemas $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$	109
6.1. Parámetros de red obtenidos para los sistemas $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$	115

6.2. Constantes de acoplamiento obtenidas para los sistemas de $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$	116
6.3. Energía dipolar por sitio para diferentes arreglos C-AFM.	119
6.4. Energía dipolar por sitio para diferentes arreglos de espines sin deformación ($\delta a = \delta b = 0$) y variación de la energía dipolar en función de las deformaciones: $\delta a = 2 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ y $\delta b = 2 \times 10^{-3} \text{ \AA}$	125
6.5. Deformaciones asociadas a las constantes de intercambio.	132
6.6. Resumen de parámetros encontrados para las diferentes contribuciones a la energía total a campo cero $B=0T$ para el $GdCoIn_5$, donde δa y δb están expresadas en \AA , la energía en Kelvin y la sigla His. indica histéresis.	137
6.7. Parámetros obtenidos del estudio analítico para el $GdCoIn_5$	158
6.8. Deformaciones mínimas obtenidas para los arreglos C-AFM $_{x(x)}$ y C-AFM $_{y(y)}$, en el estudio analítico del $GdCoIn_5$	159
6.9. Comparación entre los diferentes parámetros obtenidos para el $GdCoIn_5$	162
6.10. Comparación entre los diferentes parámetros obtenidos para el $GdRhIn_5$. (*) indica que se emplearon los valores encontrados para el $GdCoIn_5$	163
6.11. Comparación entre la magnetostricción a lo largo del eje c del modelo final y el experimento, en el sistema $GdCoIn_5$	168
6.12. Comparación entre los valores de magnetostricción obtenidos desde el modelo y el experimento	169
8.1. Parámetros de red para los monocristales de $GdRh(Cd_xIn_{1-x})_5$	174
8.2. Parámetros obtenidos a partir de las mediciones de susceptibilidad magnética para los sistemas $GdRh(Cd_xIn_{1-x})_5$ con $x = 0.025, 0.05, 0.075$ y $x = 0.1$	176
8.3. Comparación entre los diferentes parámetros obtenidos para el $GdRh(Cd_xIn_{1-x})_5$ con $x = 0.025$, donde (*) indica que se emplearon los valores encontrados para el $GdCoIn_5$	177
B.1. Temperaturas de transición obtenidas por la aproximación de campo medio (capítulo 2, sección 2.4) y por las simulaciones de la susceptibilidad magnética, para diferentes tamaños de espín S	189
B.2. Temperaturas de transición obtenidas por la aproximación de campo medio y simulaciones de susceptibilidad magnética y calor específico.	191
C.1. Valores obtenidos para las constantes de acoplamiento de los sistemas de $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$, hasta terceros vecinos.	200
D.1. Módulos de Bulk y relaciones c/a	201

D.2. Comparación entre las diferentes constantes elásticas determinadas. Todos los valores están dados en $\text{K}/\text{\AA}^2$, donde $CeRhIn_5(a)$ y $CeRhIn_5(b)$ indican que se ha utilizado un coeficiente de Poisson $\nu=0$ y $\nu=0.2$, respectivamente.	204
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Resumen

La interacción entre las propiedades magnéticas y las propiedades elásticas dan lugar a una física muy atractiva desde el punto de vista básico por la complejidad de sus características y desde el punto de vista tecnológico por la variedad de sus aplicaciones. En esta tesis doctoral se realizó un estudio teórico-experimental de las propiedades magnetoelásticas de monocristales de $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$, pertenecientes a la familia $RMIn_5$ (R =Tierra Rara, M =Metal de Transición e In =Indio). Los monocristales estudiados se sintetizaron a través del método de autoflujo. Después de verificar la estequiometría y la estructura cristalina de los monocristales obtenidos, se estudiaron diversas propiedades físicas con el objetivo de comprender el comportamiento a bajas temperaturas y altos campos magnéticos de estos monocristales. Particularmente, de la caracterización magnética se determinó que los sistemas de estudio presentan ordenamientos tipo antiferromagnético (AFM) y se evidenció de esta caracterización que las propiedades magnéticas en estos sistemas están dominadas por la contribución de la tierra rara involucrada (R). Por este motivo, este trabajo doctoral se enfocó en comprender el rol que desempeña el Gadolinio (Gd) en las diferentes propiedades del sistema.

Con el fin de comprender las propiedades termodinámicas de los sistemas en estudio, se utilizó el método de Monte Carlo Cuántico (QMC) para realizar simulaciones que permitieron reproducir las mediciones experimentales de la susceptibilidad magnética y del calor específico. El modelo propuesto permitió obtener información microscópica del sistema e indagar sobre las interacciones de intercambio presentes. Sin embargo, las simulaciones por QMC no permitieron incorporar una competencia entre las constantes de acoplamiento, ni deformaciones en la red y debido a esta limitación no fue posible utilizarla para reproducir otro tipo de mediciones como la magnetostricción.

Los principales resultados de este trabajo están asociados a las propiedades magnetoelásticas cuando se emplearon campos magnéticos altos (hasta 16T). Este fenómeno, conocido como magnetostricción forzada, mostró un efecto muy singular cuando se realizaron mediciones al aplicar un campo magnético a lo largo del eje a ó b en la fase ordenada, un efecto que desaparece en el régimen paramagnético. Además, las medicio-

nes con campo magnético aplicado a lo largo del eje c presentaron un comportamiento sin fuertes efectos magnetostrictivos. Esta diferencia entre las mediciones longitudinales a lo largo del eje $a(b)$ y el eje c , es clara evidencia de una anisotropía, que no era de esperarse debido a que el ión Gd^{3+} tiene un momento angular orbital nulo en el estado fundamental. Sin embargo, en esta tesis se encontró que deformaciones en los parámetros de red del orden de 10^{-4}\AA están asociadas con la anisotropía visualizada. Usualmente, deformaciones tan pequeñas suelen ser ignoradas cuando se estudian sus propiedades magnéticas, esto se debe en gran parte a la dificultad experimental para observarlas.

Experimentalmente, esta tesis aprovechó la alta resolución y sensibilidad de la técnica de la dilatometría por el método capacitivo para obtener mediciones de los efectos magnetoelásticos en los sistemas $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$. Teóricamente para interpretar estos resultados y reproducirlos se desarrolló un modelo con el objetivo de mostrar que a partir del estudio macroscópico se puede obtener información microscópica del sistema. Particularmente, el tipo de ordenamiento antiferromagnético, el origen de la anisotropía magnética, la frustración magnética, la cuantificación de los efectos de campo cristalino y de las deformaciones en los parámetros de red. Estos resultados evidencian que el sistema presenta una ligera distorsión que implica un cambio de simetría tetragonal a ortorrómbica. Este rompimiento de la simetría tetragonal es una consecuencia directa del acople magnetoelástico y podría ser una característica general de los compuestos a base de Gd que poseen ordenamiento antiferromagnético con estructura tetragonal.

Palabras clave: EFECTOS MAGNETOELÁSTICOS, GADOLINIO, ANTIFERROMAGNETISMO, ANISOTROPÍA

Abstract

The interaction between magnetic properties and elastic properties (electron-phonon interaction) gives rise to a very interesting physics from a fundamental perspective as well as from a technological point of view due to potential applications. In this doctoral thesis we performed a theoretical and experimental study of the magnetoelastic properties of the systems $GdCoIn_5$ and $GdRhIn_5$, which belong to the family $RMIn_5$ (R =Rare earth M =Metal of transition and In =Indium). The single crystals studied were synthesized using the self-flux method. After checking the stoichiometry and the crystal structure of the single crystals the magnetic, thermal and transport properties were studied. In particular, it was determined from the magnetic characterization that the studied systems presented antiferromagnetic type arrangements (AFM). It was evidenced from this characterization that the magnetic properties are dominated by the contribution of the rare earth involved (R). For this reason, this doctoral thesis is focused on understanding the role played by Gadolinium (Gd) in the different properties of the systems.

In order to understand the magnetic and thermodynamic properties in the systems under study, the Quantum Monte Carlo method (QMC) was used to perform simulations that allowed to reproduce experimental measurements of magnetic susceptibility and specific heat. The proposed model allowed to obtain microscopic information of the system, particularly on the exchange interactions. However, the simulations by QMC did not allow to incorporate the competition between the coupling constants, nor lattice distortions. Due to this limitation it is not possible to use it to reproduce other type of measurements like the magnetostriction.

The main results of this work are associated to the magnetoelastic properties when magnetic fields (up to 16T) were used. This phenomenon, known as forced magnetostriction, showed an abrupt increase in the lattice lengths when the magnetic field was applied along the a or b axes in the ordered phase, whereas the magnetostrictive effect disappears in the paramagnetic regime. In addition, an applied field along the c -axis did not show any relevant magnetostriction. This difference between the longitu-

dinal measurements along the $a(b)$ -axes and c -axis, is a clear evidence of an anisotropy which was not to be expected due to the zero orbital angular moment of the Gd^{3+} in the ground state. In this thesis, it is shown that lattice strains of order 10^{-4}\AA are associated with the observed anisotropy. Usually, these small deformations are ignored when studying the magnetic properties. This is due in major part to the experimental difficulty to measure them.

Experimentally, this thesis takes advantage of the high resolution and sensitivity of the dilatometry technique by the capacitive method to obtain measurements of the magnetoelastics effects in the $GdCoIn_5$ and $GdRhIn_5$ systems. Theoretically, in order to interpret these results and to reproduce them a model was developed aimed to show that from the macroscopic study, microscopy information can be obtained from the system. Particularly, the type of antiferromagnetic arrangement, the origin of the magnetic anisotropy, the magnetic frustration, the quantification of the crystalline field effects and the deformations in the lattice parameters can be predicted from the proposed model. These results show that the system presents a slight distortion that implies a change of tetragonal to orthorhombic symmetry. This breaking of the tetragonal symmetry is a direct consequence of the magnetoelastic coupling and could be a general characteristic of the compounds based on Gd that have antiferromagnetic order in a tetragonal structure.

Keywords: MAGNETOELASTIC EFFECTS, GADOLINIUM, ANTIFERROMAGNETISM, ANISOTROPY

Capítulo 1

Introducción

“El mundo era tan reciente que muchas cosas carecían de nombre, y para nombrarlas había que señalarlas con el dedo”

— Cien años de Soledad, Gabriel García Márquez, 1927-2014

Los efectos magnetoelásticos permiten cuantificar la relación existente entre las interacciones magnéticas y las deformaciones de la red [1]. La medición de este efecto se ha convertido en un parámetro esencial en el desarrollo de nuevos materiales con gran variedad de aplicaciones [2–4]. Muchas de estas aplicaciones involucran la utilización de campos magnéticos externos, y en este contexto la propiedad que se desea medir es la magnetostricción.

La magnetostricción es una propiedad que permite medir los cambios dimensionales en un material cuando se aplica un campo magnético. El efecto magnetostriectivo fue descubierto en 1842 por el físico James Joule. No obstante, fue en la década de 1960 cuando se encontró el efecto de la magnetostricción gigante en aleaciones de metales de transición con tierras raras ($TbFe_2$) lo que potencializó la búsqueda de nuevos compuestos en base a estas aleaciones [5–7]. Entre las aleaciones de tierras raras y metales de transición estudiadas, se encuentran la familia $RMIn_5$ donde R =tierra rara, M =metal de transición e In =Indio. Las propiedades físicas a bajas temperaturas de esta familia, están determinadas en gran medida por las interacciones asociadas a los electrones provenientes de los orbitales $4f$ de la tierra rara [8]. Esta característica engloba a esta familia de compuestos dentro de los así llamados sistemas de electrones fuertemente correlacionados (SCES por sus siglas en ingles) [9].

Entre los diferentes sistemas que componen a la familia $RMIn_5$ los casos más sobresalientes y más estudiados, son los sistemas a base de Cerio ($CeMIn_5$ con $M=Co, Rh, Ir$). Estas aleaciones presentan gran diversidad fenomenológica como el efecto Kondo, la superconductividad no convencional y la coexistencia de superconductividad y mag-

netismo [10–14]. Las propiedades observadas en la familia $CeMIn_5$ hacen que sea muy atractivo reemplazar el Ce por otras tierras raras, de tal forma que al ser elementos cercanos en sus propiedades intrínsecas se observen características que permitan comprender el rol que desempeña la tierra rara en estas aleaciones.

En este trabajo el Ce se reemplazó por el Gd , no obstante escoger este elemento no fue una decisión aleatoria. Entre los diferentes elementos pertenecientes a las tierras raras el Gd puede ser considerado a priori el de mayor simplicidad debido a que su ión estable Gd^{3+} , se encuentra en un multiplete de espín 7/2 y con momento angular nulo ($L=0$) [1]. Estas características hacen factible su modelado teórico con cálculos a primeros principios donde las interacciones de espín órbita y campo cristalino son despreciables. Sin embargo, como se presentará en este trabajo las mediciones experimentales realizadas con campos aplicados en los sistemas $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$ evidenciaron la existencia de una anisotropía magnetoelástica la cual no debería estar presente. Particularmente son las mediciones de magnetostricción las que presentaron mayor sensibilidad y sus resultados representaron nuestro mayor interés debido a sus comportamientos anómalos.

Esta tesis tiene por objetivo estudiar los efectos magnetoelásticos en los sistemas $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$, desde un punto de vista tanto experimental como teórico.

Esta introducción pretende brindar un marco adecuado para la discusión de este objetivo. Para dicho fin es necesario poner en contexto los dos protagonistas de esta tesis. I) Los efectos magnetoelásticos y II) Los sistemas $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$. Las siguientes secciones permitirán profundizar sobre estos dos entes mientras que la última sección describirá la estructura general de esta tesis.

1.1. Efectos magnetoelásticos

Los efectos magnetoelásticos son una importante sección del magnetismo, los cuales permiten cuantificar la interacción entre las propiedades elásticas y las correlaciones electrónicas. Sin embargo, estos efectos suelen ser despreciados por que se supone que sus valores son muy pequeños e irrelevantes o por que la interpretación de sus resultados no ha sido comprendida en detalle. No obstante, en las últimas décadas el estudio de estas propiedades ha llamado la atención debido a la cantidad de sus potenciales aplicaciones [2–7]. El estudio de estas propiedades ha mostrado ser una pieza fundamental en la comprensión de la frustración magnética y la interacción electrón-fonón, lo cual representa interés para comprender fenómenos como la superconductividad.

El estudio teórico de las propiedades magnetoelásticas surgió en los años 60 como complemento del estudio de los efectos magnéticos [15–25]. Analíticamente, las propiedades magnetoelásticas se representan por el término llamado hamiltoniano magnetoelástico \mathcal{H}_{me} . Usualmente, éste término es mostrado como la suma de dos contribuciones. La primera de estas contribuciones hace referencia a los efectos de campo cristalino por la interacción de un sólo ión con su entorno, mientras la segunda hace referencia a los efectos magnetoelásticos que se originan por las interacciones entre dos iones. Ambos términos son tratados a partir de la simetría del sistema y del tipo de ordenamiento magnético intrínseco del material.

La cuantificación de los efectos magnetoelásticos en esta tesis se realizó a través de las mediciones de expansión térmica y la magnetostricción. Los resultados de la expansión térmica permitieron medir los cambios dimensionales en función de la temperatura, mientras que en la magnetostricción estos cambios se midieron en función de un campo magnético externo. Ambas mediciones presentaron comportamientos similares para los sistemas $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$.

La magnetostricción ($\Delta L/L$) se define como la variación de la longitud de la muestra ΔL con respecto a la longitud inicial L en presencia de un campo magnético. Sí el campo magnético se encuentra paralelo a la dirección longitudinal que se mide, se le conoce como magnetostricción longitudinal. Esta medición a lo largo del parámetro de red a (b) en el sistema $GdCoIn_5$, presentó un salto atípico para campos aplicados entre $0 < B < 2T$ con $T < T_N$. Sin embargo, para las mediciones de magnetostricción longitudinal a lo largo del parámetro de red c no se presentaron cambios llamativos (figura 1.1).

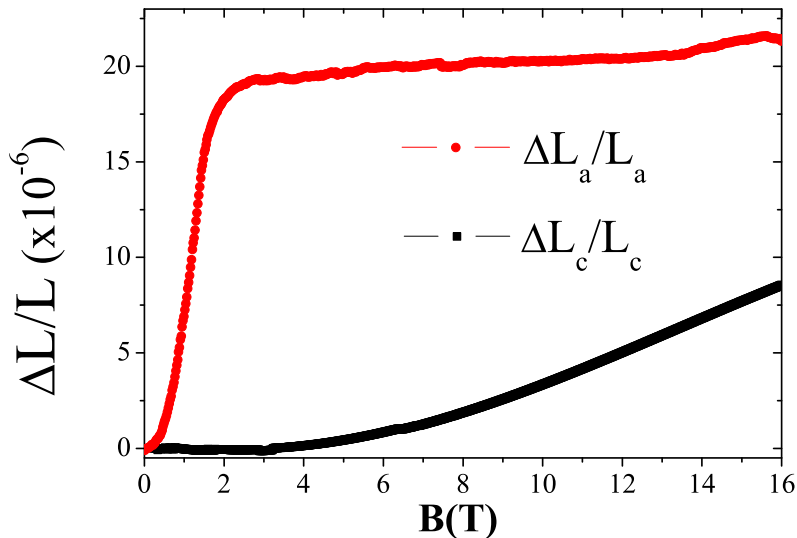


Figura 1.1: Magnetostricción longitudinal para el $GdCoIn_5$ con $T=5K$.

Ambos efectos, el salto inusual en la magnetostricción longitudinal a lo largo de a ó b y la diferencia con respecto a la magnetostricción a lo largo de c (anisotropía magnética), también se observaron en las mediciones para el sistema $GdRhIn_5$. Para interpretar y comprender los resultados de la magnetostricción, se propuso un modelo teórico que incluyó el termino \mathcal{H}_{me} en la energía total. Las simulaciones realizadas con este modelo permitieron reproducir exitosamente los experimentos de magnetostricción. El modelo permitió cuantificar las interacciones de intercambio presentes, el ordenamiento magnético en el estado fundamental, la contribución debido al campo cristalino y la existencia de deformaciones en los parámetros de red. Estas últimas son del orden de los $\sim 10^{-4}\text{\AA}$ y evidenciaron que los sistemas $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$ presentan una ruptura de la simetría tetragonal.

1.2. Sistemas $RMIn_5$

La familia $RMIn_5$ (R =Tierra Rara, M =Metal de Transición) son aleaciones con estructura cristalina tetragonal tipo $HoCoGa_5$ pertenecientes al grupo espacial $P4/mmm$ [26, 27]. Esta estructura esta formada por dos bloques de RIn_3 alternada con un bloque de MIn_2 a lo largo del eje $[001]$ (figura 1.2).

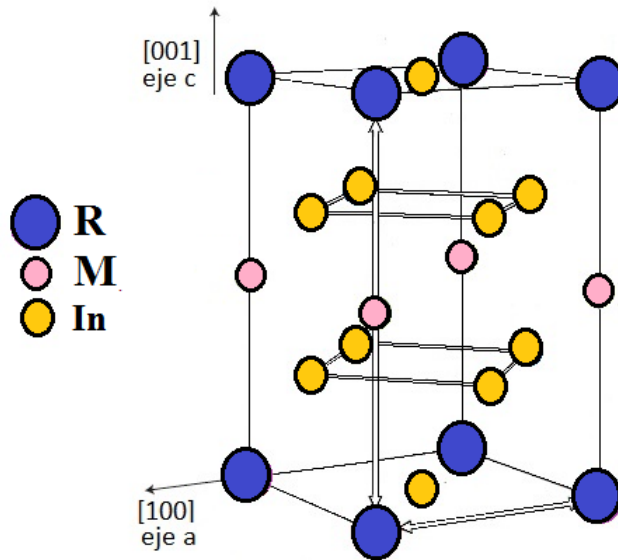


Figura 1.2: Estructura tetragonal de los monocristales $RMIn_5$

La mayoría de sistemas pertenecientes a la familia $RMIn_5$ presentan un estado fundamental antiferromagnético AFM. Sin embargo, las excepciones a este tipo de ordenamiento son los sistemas a base de Ce ($CeCoIn_5$ y $CeIrIn_5$), los cuales presentan transiciones superconductoras a presión ambiente (tabla 1.1 [28]).

Una característica de la familia $RMIn_5$ es que el ordenamiento AFM del estado fundamental presenta una fuerte impronta Ising a lo largo del eje c excepto para el Gd y el Ce . Otra particularidad de esta familia se puede observar al reemplazar el metal de transición M por diferentes elementos. Cuando el compuesto se ordena antiferromagnéticamente a presión ambiente la temperatura de transición es menor en el caso del Co , mientras que para los compuestos con Ir y Rh la temperatura de transición resulta ser más parecida entre sí. Por el contrario, si el estado fundamental es superconductor, la temperatura crítica más alta se da en el caso del Co .

$M \setminus R$	Ce	Nd	Sm	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm
Co	2.3	8	11.9	30	30.2	20	10.5	<2	2.6
Rh	3.8	11.6	15	39.9	45.5	28.1	15.8	3-4	3.6
Ir	0.4	13.7	14.3	42	41.4	-	-	-	-

Tabla 1.1: Temperaturas de Néel y de transición superconductor (en negrita) en Kelvin, para los compuestos $RMIn_5$ a presión ambiente.

Como se mencionó anteriormente, dentro de los sistemas pertenecientes a la familia $RMIn_5$ son los sistemas $CeMIn_5$ ($M=Co, Rh$ e Ir) los más estudiados. Particularmente, uno de los efectos más llamativos en los sistemas a base de Ce , es observar que la transición superconductor a presión ambiente sólo se presenta cuando $M=Co, Ir$. En contraste cuando $M=Rh$ el sistema debe ser sometido a una presión externa para observar la superconductividad. En este trabajo se estudiaron los sistemas $GdMIn_5$ con $M=Co, Rh$, ambos sistemas presentan transiciones antiferromagnéticas. Debe hacerse notar que el estudio de las propiedades físicas en el sistema $GdCoIn_5$ no presenta precedentes y esto se debe a la dificultad del crecimiento de los monocristales. Por el contrario, el sistema $GdRhIn_5$ cuenta algunos estudios de sus propiedades físicas [29–32]. Sin embargo, ninguno de estos reportes está enfocado a comprender las propiedades magnetoelásticas. En este trabajo la principal diferencia encontrada entre los sistemas $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$ es la magnitud de la interacción entre los planos a lo largo del eje c . Para el $GdRhIn_5$ esta interacción es mucho menor que en el $GdCoIn_5$. Estudiar estos sistemas pretende ser de utilidad para comprender mejor las propiedades magnéticas involucradas en la familia $RMIn_5$.

Usualmente, las propiedades magnéticas en las aleaciones entre tierras raras y metales de transición son tratadas a partir de la contribución magnética que proviene de la tierra rara [1]. Realizar esta aproximación se debe a la ausencia de momentos estáticos en los metales de transición, lo que implica que los electrones $3d$ sólo afectan las propiedades indirectamente, mediando una interacción como la interacción Ruder-

man–Kittel–Kasuya–Yoshida (RKKY). Se suele decir que en la familia $RMI n_5$ el único ión magnético proviene de las tierras raras [9]. En esta tesis las mediciones de susceptibilidad magnética y los modelos teóricos utilizados para comprender diversos resultados experimentales validan este enunciado.

La tierra rara utilizada en este estudio es el Gadolinio, el cual tiene una configuración electrónica $[Xe] 4f^7 5d^1 6s^2$ y su estado de oxidación más estable es el trivalente. La capa $4f$ es una capa profunda y sus electrones están fuertemente localizados, posibilitando aplicar las reglas de Hund. De acuerdo con estas reglas el ión de Gd^{3+} tiene una configuración electrónica $[Xe] 4f^7$ [33]. Este ión tiene un momento magnético grande con espín $S=7/2$ y usualmente es tratado como un representante clásico del ferromagnetismo tipo Heisenberg con $T_c \sim 292K$. Al ser un material ferromagnético a temperatura ambiente sus propiedades magnéticas han sido ampliamente estudiadas y utilizadas en diferentes aplicaciones [34–36].

La principal característica del ión Gd^{3+} , es la de presentar un momento orbital total nulo $L=0$. Esta característica implica que los efectos de campo cristalino y la interacción espín-órbita son despreciables. La densidad de carga de sus electrones $4f$ es esférica y no debería presentar una dirección preferencial. No obstante, desde los años 60 se han realizado diversos estudios en el Gd puro mostrando la evidencia de una ligera anisotropía magnética [16, 37–41]. En diferentes estudios esta anisotropía ha sido atribuida a la interacción dipolar [42–44]. Sin embargo, en el 2003 estudios realizados por M. Colarieti-Tosti et al. mostraron evidencia que esta anisotropía debe tener además una contribución debida a la interacción de espín-órbita proveniente de los electrones de conducción [45, 46]. El origen de esta anisotropía ha sido aceptada y rechazada por diversos reportes y actualmente es un tema de discusión que se ha expandido no sólo al estudio del Gd puro sino también a los compuestos a base de Gadolinio [47–52].

1.3. Sistemas a base de Gadolinio

Existen diversos compuestos a base de Gadolinio que han presentado evidencia de algún tipo de anisotropía magnética. Particularmente, son los reportes presentados por M. Rotter y colaboradores, los que presentan la mayor diversidad en estructuras cristalinas de compuestos a base de Gd con efectos de anisotropía magnética. Estos estudios incluyen los sistemas: $GdAl_2$, $GdNi_2$, $GdCu_2In$, $GdPd_2In$, $GdAg_2$, $GdAu_2$, Gd_2Cu_2In , $GdNi_2B_2C$, Gd , Gd_2In , $GdNi_5$, $GdCuAl$, $GdNiAl$, $GdCuSn$, Gd_5Ge_3 , $GdNi$, $GdCu$, $GdPt$, $GdCu_2$, $GdZn_2$, Gd_3Ni y Gd_3Rh [53–55]. En la mayoría de estos sistemas el origen de la anisotropía observada es atribuida a la interacción dipolar

[56, 57]. No obstante, la energía dipolar analítica encontrada para los sistemas con estructura tetragonal y ordenamientos tipo antiferromagnéticos (AFM) presenta un valor muy pequeño (del orden de μeV) comparado con la energía de anisotropía determinada experimentalmente (del orden eV). Esta discrepancia ocasiona que el origen de la anisotropía en estos sistemas siga siendo una pregunta abierta.

El resultado más interesante de los sistemas a base de Gd , se presenta en las mediciones de magnetostricción reportadas para los sistemas $GdNi_2B_2C$ y $GdAg_2$, los cuales presentan estructura cristalina tetragonal y ordenamiento AFM. Las mediciones de magnetostricción son mostradas en la figura 1.3, donde la nomenclatura λ_{\parallel} indica la magnetostricción a lo largo del parámetro a o b y λ_{\perp} indica la magnetostricción a lo largo del parámetro c . Estas mediciones muestran claramente el salto abrupto en la magnetostricción longitudinal para campos magnéticos entre $0 < B < 2\text{T}$ para $T < T_N$. Estos comportamientos son muy similares a los resultados obtenidos en esta tesis para los sistemas $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$. Sin embargo, es la interpretación de las mediciones de magnetostricción lo que hace la diferencia entre los estudios de M. Rotter y colaboradores [58–61], y los presentados en esta tesis.

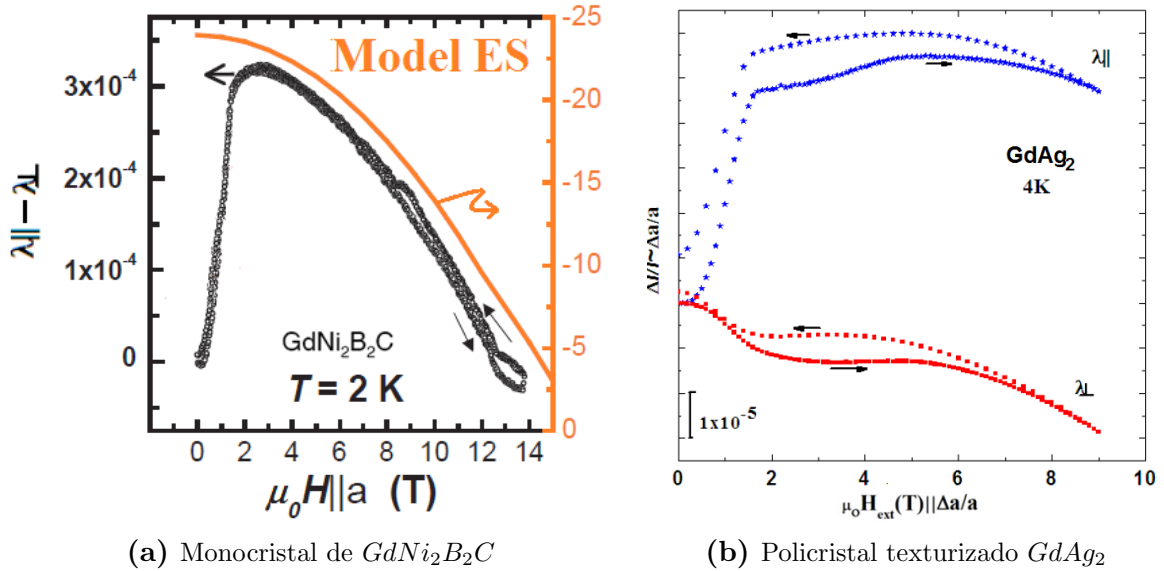


Figura 1.3: Mediciones de magnetostricción reportadas para sistemas tetragonales a base de Gadolinio.

Entre ambos sistemas ($GdNi_2B_2C$ y $GdAg_2$), M. Rotter y colaboradores se enfocaron en estudiar el sistema $GdNi_2B_2C$ [62–66]. Esto se debe a que este sistema es miembro de la familia cuaternaria $(RC)_n(Ni_2B_2)$ donde para $R=Y, Ho, Er, Tm$ y Lu , presentan superconductividad [67]. Investigar el sistema no-superconductor para $R=Gd$ ofrece la posibilidad de buscar la interacción de intercambio presente en es-

te sistema sin la influencia de efectos debido a campo cristalino [63]. Sin embargo, a pesar de que se han realizado diversos estudios en este sistema su estructura magnética y el origen de su anisotropía siguen siendo hasta la fecha motivo de investigación [66, 68]. En el 2006 M. Rotter y colaboradores, observaron el comportamiento magnetostrictivo anómalo en el sistema $GdNi_2B_2C$ y propusieron un modelo teórico que incluyó únicamente el mecanismo ES (exchange striction) para reproducir las mediciones de magnetostricción. Sin embargo, como se muestra en la figura 1.3a este modelo no permitió reproducir el comportamiento de la magnetostricción en la región de bajos campos magnéticos ($0 < B < 2T$) [58].

El mecanismo ES hace referencia a la dependencia de las interacciones de intercambio con respecto a las posiciones espaciales de los átomos. M. Rotter y colaboradores, proponen que para sistemas con $L=0$ y ordenamientos AFM, la única fuente de magnetostricción es debido al mecanismo ES (figura 1.4). En ausencia de campo magnético y en el estado paramagnético ($T > T_N$) la distribución esférica de los electrones $4f$ es isotrópica y los momentos no tendrán dirección preferencial (figura 1.4a). Al disminuir la temperatura hasta el estado ordenado AFM ($T < T_N$), los momentos tenderán a acercarse o alejarse entre sí, debido al cambio de la energía de superintercambio. Cuando existe una variación de la distancia por efecto de las interacciones magnéticas en ausencia de un campo magnético externo, se le denomina magnetostricción espontánea (figura 1.4b). Al aplicar un campo magnético externo en el estado ordenado lo suficientemente grande para hacer rotar los momentos en la dirección del campo, los momentos magnéticos llegarán a tener igual orientación. Como consecuencia los momentos se alejarán o se acercarán entre sí. Esta variación de la distancia en función del campo externo aplicado recibe el nombre de magnetostricción forzada. (figura 1.4c) [54].

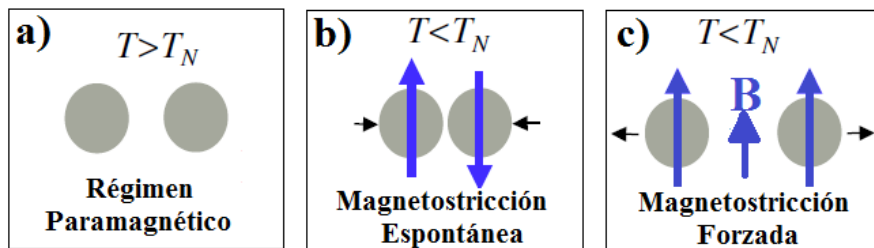


Figura 1.4: Mecanismo ES a) Momentos sin preferencia espacial, para b) y c) existe preferencia espacial.

En el caso bidimensional el mecanismo ES es más complejo que el ilustrado en la figura 1.4, debido a las competencias que se generan entre las interacciones a primeros y segundos vecinos (efecto de frustración). Particularmente, para los sistemas con or-

denamientos AFM tipo cadenas (C-AFM) se espera una distorsión¹ en los parámetros de red a y b , provocada por la diferencia en las magnitudes de las fuerzas presentes a lo largo de las direcciones a y b (figura 1.5 [58]).

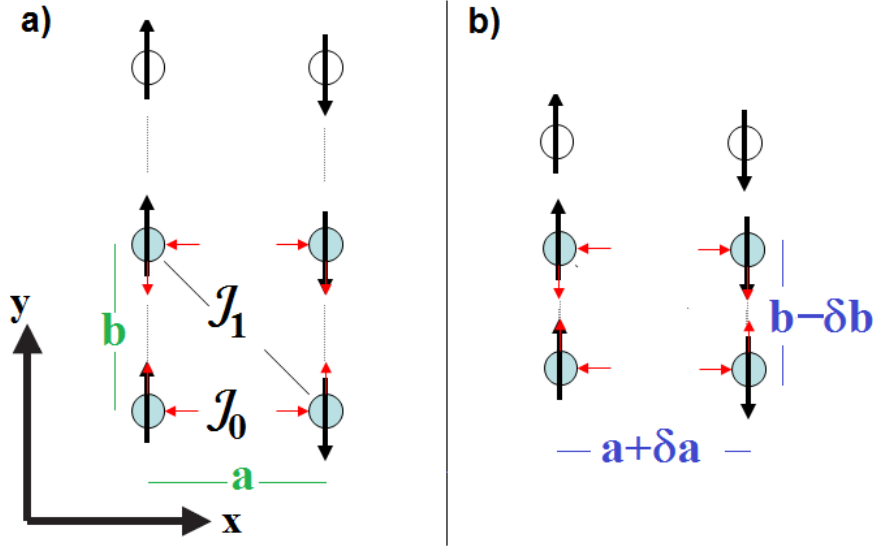


Figura 1.5: Distorsión esperada por el mecanismo ES en un sistema bidimensional con ordenamiento C-AFM.

De forma similar al caso bidimensional, en una estructura cristalina tetragonal con ordenamiento C-AFM se esperan deformaciones en todos los parámetros de red. Estas deformaciones romperán la simetría tetragonal del sistema. Sin embargo, cuando M. Rotter y colaboradores realizaron mediciones experimentales utilizando las técnicas de difracción de rayos X y de neutrones, en el sistema $GdNi_2B_2C$, no observaron las distorsiones esperadas. Esta discrepancia entre lo que predice el mecanismo ES y la no observación de la distorsión, sugirieron que el modelo propuesto para reproducir las mediciones de magnetostricción estaba incompleto (figura 1.3a). Al no encontrar una respuesta para esta discrepancia M. Rotter y colaboradores, plantearon la paradoja magnetoelástica [58, 69]. La cual se enuncia como “En un sistema antiferromagnético con momento orbital nulo ($L=0$), se esperan distorsiones por debajo de la temperatura de transición T_N que rompan la simetría. Sin embargo, estas distorsiones no han sido encontradas experimentalmente”. Estudios similares mostraron que los sistemas $GdAg_2$ and $GdRu_2Si_2$ daban también validez a la paradoja magnetoelástica [59–61].

En el 2008 J. Jensen en conjunto con M. Rotter y colaboradores, realizaron un cambio importante en el modelo teórico original para reproducir las mediciones de magnetostricción [70]. Esta variación consistió en modificar el ordenamiento AFM utilizado. Este nuevo modelo no incluía un arreglo de C-AFM sino un ordenamiento AFM

¹La magnitud de esta distorsión dependerá del tamaño de las constantes elásticas asociadas al sistema.

tipo espiral² llamado arreglo $2q$ (figura 1.6a [70]). Al incluir este ordenamiento pudieron reproducir cualitativamente el comportamiento de la magnetostricción (figura 1.6b).

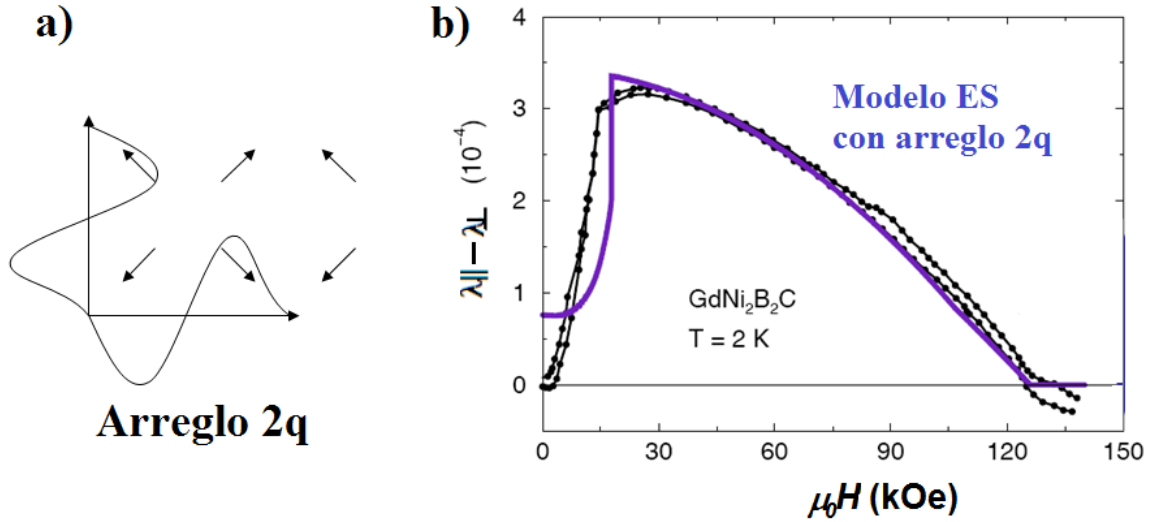


Figura 1.6: a) Estructura $2q$ b) Comparación entre la medición de magnetostricción y el nuevo modelo con ordenamientos $2q$.

El nuevo modelo con arreglo AFM- $2q$ permitió observar por primera vez la distorsión tan esperada en el sistema tetragonal, evidenciando la ruptura de esta simetría a partir de un campo finito. Sin embargo, estos resultados contradicen a la paradoja magnetoelástica, o mejor dicho la redefinen. Esto debido a que en ausencia de campo magnético las distorsiones que son esperadas siguen sin ser visualizadas. Es decir, la paradoja magnetoelástica continua siendo válida pero sólo en ausencia de campos magnéticos externos.

A diferencia de estos resultados, el modelo propuesto en esta tesis para reproducir las mediciones de magnetostricción en los sistemas $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$, contradice totalmente a la paradoja magnetoelástica. Nuestro modelo evidencia que la magnetostricción es una técnica que brinda mucha información de las propiedades intrínsecas del sistema, pero que se requiere sumo cuidado en la interpretación de sus resultados. Existen al menos cuatro diferencias notorias entre el modelo de esta tesis y el propuesto por J. Jensen, M. Rotter y colaboradores. El modelo propuesto:

- Incorpora un mecanismo de intercambio indirecto similar al mecanismo ES. Sin embargo, el modelo propuesto incluye las contribuciones a la energía debido al campo cristalino y la interacción dipolar.

²El ordenamiento tipo espiral en el sistema $GdNi_2B_2C$ ha sido propuesto por diferentes autores, entre estos estudios son los reportados en el 2013 por P.S. Normile et al. los que han mostrado mayor aceptación en la comunidad científica [63, 66]. No obstante la aceptación de este ordenamiento es cuestionable debido principalmente a las diferencias existentes en la interpretación de las mediciones experimentales.

- Permite la comparación cuantitativa con las mediciones experimentales de magnetostricción. Se obtienen parámetros reales que están asociados a las interacciones de intercambio y a los efectos de campo cristalino.
- Muestra claramente deformaciones en los parámetros de red, las cuales son observadas en ausencia de y con campo magnético. Observar estas deformaciones contradice la paradoja magnetoelástica y la ruptura de la simetría tetragonal se exhibe inclusive a campo cero.
- Incluye un estudio de todas las configuraciones magnéticas posibles con ordenamiento AFM (incluyendo el orden AFM-2q). El resultado final muestra que es el ordenamiento C-AFM el que permite la minimización de la energía total. Obtener el ordenamiento C-AFM era esperable debido a que son configuraciones magnéticas típicas en sistemas de la familia $R\text{MIn}_5$ [71, 72]. Particularmente, estudios realizados por E. Granado, K. Latka y colaboradores en el sistema GdRhIn_5 mostraron que este sistema se ordena C-AFM [29–31].

Dadas las similitudes encontradas en las mediciones de la magnetostricción para los sistemas tetragonales con ordenamientos AFM a base de Gd , se abre la posibilidad que este comportamiento sea un rasgo común en todos estos sistemas. Más aún, la versatilidad del modelo propuesto en esta tesis podría expandirse a otros tipos de sistemas con otros ordenamientos magnéticos permitiendo comprender y extraer información de las mediciones de magnetostricción. Aunque este objetivo puede ser muy ambicioso esta tesis pretende hacer una pequeña contribución a este propósito.

1.4. Estructura de la tesis

Esta tesis se encuentra organizada de la siguiente forma: En el capítulo 2 se exponen los fundamentos teóricos que se utilizaron para proponer la energía total del sistema de estudio. Asimismo, en este capítulo se muestran las técnicas numéricas que se emplearon en las diferentes simulaciones realizadas en este trabajo.

En el capítulo 3 se describe el método de crecimiento de los monocristales, así como las principales herramientas de caracterización y las distintas técnicas experimentales utilizadas.

En el capítulo 4, se describen los parámetros de crecimiento de los monocristales junto con su caracterización morfológica y estructural. Posteriormente se presenta un análisis de la evolución de sus propiedades termodinámicas y se incluyen los resultados

obtenidos a través de simulaciones realizadas utilizando la técnica Quantum Monte Carlo. Al final del capítulo se muestra brevemente las propiedades de transporte en los monocristales.

En el capítulo 5 se presentan las mediciones experimentales realizadas con campo magnéticos (hasta 16T). Los resultados de este capítulo incluyen la susceptibilidad magnética, la expansión térmica, la magnetostricción y la magnetorresistencia.

En el capítulo 6, se presentan los detalles a tener en cuenta dentro del modelo analítico propuesto para comprender las mediciones experimentales de la magnetostricción forzada. Se muestra al lector como se identificaron las diferentes contribuciones que hacen parte del hamiltoniano total y que son necesarias de incluir para la reproducción exitosa de las mediciones de magnetostricción.

En el capítulo 7 se muestran las conclusiones finales de este trabajo.

Por último, en el capítulo ?? se presentan las perspectivas a futuro para el estudio de los de sistemas $RMI n_5$.

Capítulo 2

Fundamentos teóricos y herramientas de cálculo

“Preguntó qué ciudad era aquella, y le contestaron con un nombre que nunca había oído, que no tenía significado alguno, pero que tuvo en el sueño una resonancia sobrenatural: MACONDO”

— Cien Años de Soledad, Gabriel García Márquez, 1927-2014

En este trabajo se han estudiado propiedades magnéticas y magnetoelásticas en diferentes monocristales que pertenecen a la familia $R\text{MIn}_5$ ($R=\text{Tierra Rara}$, $M=\text{Metal de Transición}$). En esta familia el comportamiento magnético está dominado por la tierra rara involucrada y las transiciones magnéticas son tipo antiferromagnéticas¹ [28]. Particularmente, se estudiaron los sistemas GdCoIn_5 y GdRhIn_5 y la mayor parte de los estudios realizados se centraron en comprender el comportamiento del Gadolinio (Gd) con su entorno.

Para comprender el rol que juegan en el magnetismo del sistema cada uno de los elementos $R\text{-M-In}$, se hace necesario conocer algunas de sus propiedades como elementos puros. Esto nos permitirá comprender por qué se puede estudiar la respuesta magnética del sistema a partir únicamente de la tierra rara involucrada. El punto de partida es conocer la estructura electrónica de los diferentes elementos que hacen parte del sistema $R\text{MIn}_5$. De la configuración electrónica de los elementos utilizados es posible obtener información sobre las propiedades atómicas que los caracterizan.

- Tierra Rara: Gd

Las tierras raras R tienen una configuración electrónica $[\text{Xe}]4f^{1:14}5d^{0:1}6s^2$, en la

¹Excepto para los sistemas de CeMIn_5 ($M=\text{Co}$, Ir) los cuales presentan efectos de superconductividad no convencional a presión ambiente.

cual la capa $4f$ es una capa profunda donde sus electrones se encuentran bien localizados y cerca del núcleo. En general, el estado de oxidación más estable en las tierras raras es el trivalente $+3$. En el presente trabajo la tierra rara estudiada es el Gadolinio (*Gd* -Número atómico 64). Sus electrones de valencia están bien localizados en la capa $4f$, lo que hace posible aplicar la reglas de Hund² para obtener el estado fundamental (figura 2.1) [73]. La configuración electrónica del *Gd* es $[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$ y su ión estable es Gd^{3+} . Es debido a que su capa $4f$ es profunda, que los tres electrones que pierde son los electrones de las capas d y s . De esta forma la configuración electrónica para el Gd^{3+} es $[\text{Xe}] 4f^7$.

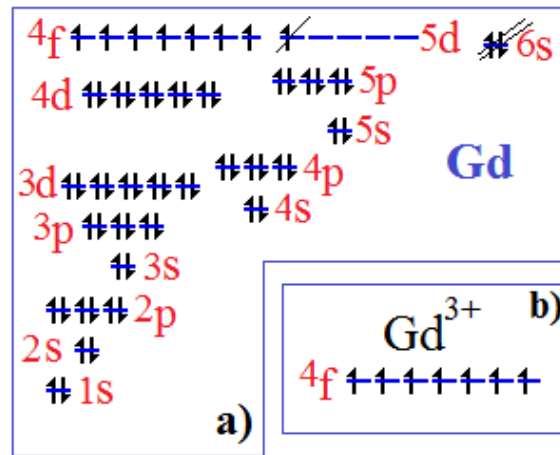


Figura 2.1: Configuración electrónica para el a) *Gd* y b) el ión estable Gd^{3+} cuando el *Gd* ha perdido tres electrones (dos de la capas s y uno de la capa d).

El Gd^{3+} tiene una capa semillena con momento angular total $J=7/2$, momento angular de espín $S=7/2$ y momento angular orbital $L=0$. Al tener un momento orbital total $L=0$ la densidad de carga de sus electrones $4f$ debería ser esférica aún cuando es introducido en un entorno cristalino.

■ Metales de Transición: *Co-Rh*

Los metales de transición M tienen una configuración electrónica $[\text{gas noble}](n-1)d^{1:10}ns^{1:2}$ en la cual los electrones de la capa d se encuentran deslocalizados formando una estructura de banda. En este trabajo los metales de transición utilizados fueron el Cobalto (*Co*-Número atómico 27) y el Rodio (*Rh*-Número atómico 45), con configuraciones electrónicas $[\text{Ar}]3d^7 4s^2$ para el *Co* y $[\text{Kr}]4d^8 5s^1$

²Las reglas de Hund se refieren a un conjunto de instrucciones simples utilizadas para determinar cuál es el estado fundamental del ión estudiado. Sus enunciados son:

1. Maximizar el espín total S permitido por el principio de exclusión de Pauli.
2. Maximizar el valor total del momento total L consistente con S .
3. Emplear: a) $J=L+S$, para iones con el orbital activo a más de medio llenar. b) $J=|L-S|$, en iones con el orbital activo a menos de medio llenar.

para el *Rh*. En ambos casos los responsables del magnetismo son los electrones de las capas semillenas $3d$ que se encuentran relativamente lejos del núcleo atómico [74]. En general, los metales de transición presentan un comportamiento tipo paramagnético cuando tienen uno o más electrones d no emparejados. La naturaleza de sus electrones no permite aplicar de forma unívoca las reglas de Hund y es posible para un mismo elemento contar con diferentes valores de espín, conocidos como estados de espín alto y espín bajo. Además, presentan la capacidad de formar varios estados de oxidación. En el *Co* los estados de oxidación posibles son $-1, +1, +2, +3, +4, +5$ y para el *Rh* son $-1, +1, +2, +3, +4, +5, +6$. A pesar de esto, se conoce que el magnetismo en el Rodio es débil y puede ser ignorado [75]. Sin embargo, el caso del Cobalto es un poco más complejo ya que su magnetismo no es débil y es tipo ferromagnético. Su contribución magnética en un sistema dependerá de cada sistema en particular. En el capítulo 4 se muestra que la influencia del *Co* en el comportamiento magnético del sistema $GdCoIn_5$ es despreciable.

- Indio: *In*

El Indio (*In* - Número atómico 49) también es un metal con electrones no localizados, pero del bloque p de la tabla periódica. La configuración electrónica para el *In* es $[Kr]4d^{10}5s^25p^1$ y su ión estable es In^{+3} . Así, la configuración electrónica para el In^{+3} es $[Kr]4d^{10}$. Es un material diamagnético con una susceptibilidad magnética muy baja ($\chi_{molar} \sim -1 \times 10^{-10} emu/mol$ [75]), esta pequeña susceptibilidad provoca que se desprecie su contribución magnética.

Estas consideraciones permiten describir el sistema con un hamiltoniano que sólo involucra a la tierra rara R de acuerdo con:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_m + \mathcal{H}_{me} + \mathcal{H}_{el} \quad (2.1)$$

donde \mathcal{H}_m corresponde al hamiltoniano magnético, \mathcal{H}_{me} al hamiltoniano magnetoelástico y \mathcal{H}_{el} al hamiltoniano elástico.

El hamiltoniano magnetoelástico (\mathcal{H}_{me}) tiene su origen en las investigaciones y los fundamentos teóricos realizados por H.B. Callen y E. Callen para sistemas con simetría cúbica [15]. Ellos posteriormente ampliaron su modelo ferromagnético para diferentes simetrías incluyendo la interacción entre dos iones [16]. La inclusión de la temperatura les permitió comprender mediciones de magnetostricción en el sistema ferromagnético de YIG (Yttrium Iron Garnet) [17]. Otros estudios realizados por E. Callen et al. [18], E. W. Lee et al. [23, 24] y A. del Moral et al. [25], permitieron obtener el formalismo de los efectos magnetoelásticos en sistemas con ordenamiento antiferromagnético. Parti-

cularmente, P. Morin et al. estudiaron el término magnetoelástico en las tierras raras [21, 22]. Algunos de sus reportes incluyen los compuestos: $TmCu$, $TbPO_4$, $HoVO_4$ y RZn con $R = Gd, Tb, Er, Ho, Dy$ [19, 20, 76, 77]. Estos trabajos mostraron que el término \mathcal{H}_{me} depende del tipo de estructura cristalina (tipo de simetría del sistema) y del tipo de ordenamiento magnético intrínseco del material.

Este capítulo tiene por objetivo estudiar los fundamentos teóricos, las herramientas, modelos y técnicas de simulación utilizadas para comprender las diferentes contribuciones a la energía total de los sistemas $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$.

La energía total se definió de la forma:

$$\mathcal{E}_{Tot} = \mathcal{E}_{ex} + \mathcal{E}_D + \mathcal{E}_{CEF} + \mathcal{E}_{el} + \mathcal{E}_z \quad (2.2)$$

donde \mathcal{E}_{ex} , \mathcal{E}_D , \mathcal{E}_{CEF} , \mathcal{E}_{el} , \mathcal{E}_z indican la energía de intercambio, la energía dipolar, la energía debido al campo cristalino, la energía elástica y la energía Zeeman, respectivamente.

La primera parte de este capítulo describe cada uno de los hamiltonianos asociados a las diferentes contribuciones a la energía total propuesta en la ecuación 2.2. En todos los casos la energía se obtuvo través del valor medio termodinámico del hamiltoniano.

La segunda parte de este capítulo describe los métodos y/o técnicas de simulación que se utilizaron para comprender resultados experimentales en los sistemas de $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$. Los primeros métodos que se describen son el Quantum Monte Carlo (*QMC*) y las ondas de espín. Éstos métodos se utilizaron para realizar simulaciones de calor específico y susceptibilidad magnética. La tercera técnica que se utilizó fue una aproximación de espines clásicos, la cual se implementó para comprender y reproducir a través de un modelo teórico las mediciones de magnetostricción.

2.1. Energías presentes en los sistemas $GdMIn_5$

2.1.1. Energía de intercambio

En compuestos a base de Gadolinio se ha mostrado que en su aproximación más simple y en ausencia de un campo magnético externo, es la interacción de intercambio la que presenta la mayor contribución a la energía total del sistema³ [54].

³Generalmente es del orden de algunas decenas de Kelvin comparado con algunas decimas de Kelvin que presentan la energía dipolar o la energía debido al campo cristalino (capítulo 6) [54].

Esta interacción no tiene un análogo clásico y es causada por el solapamiento de funciones de onda vecinas. Existen diversos mecanismos que permiten que átomos magnéticos vecinos interactúen entre sí. El más elemental de ellos es el intercambio directo. En este tipo de interacción existe un solapamiento de las funciones de onda cuando los átomos vecinos están muy próximos, lo que se manifiesta en una superposición de sus orbitales. Esta superposición depende de la simetría de estos orbitales y de la orientación relativa de sus espines (Principio de exclusión de Pauli). Cuando se acercan dos electrones (un electrón por sitio) con banda semillena, si los espines están paralelos⁴ estos electrones no podrán estar en el mismo punto espacial debido al principio de exclusión de Pauli. Este comportamiento origina que los electrones preferirán un arreglo antiparalelo entre sus espines para maximizar la energía cinética.

Sin embargo, el intercambio directo en las tierras raras no es el mecanismo de interacción adecuado. Esto se debe a que los electrones $4f$ están fuertemente localizados y se encuentran muy cerca del núcleo. De tal forma que no existiría la suficiente superposición entre los orbitales magnéticos vecinos [33].

Como la interacción directa entre tierras raras es poco probable, es necesario tener en cuenta a un intermediario. Este intermediario permitirá a través de él la interacción magnética entre los átomos de las tierras raras [1]. Entre los mecanismos indirectos posibles⁵, se destacan el superintercambio y la interacción RKKY.

En el superintercambio⁶ el acoplamiento magnético entre átomos vecinos se da a través de un puente no magnético, en general orbitales p . Un ejemplo conocido de esta interacción, son los cristales de óxido de manganeso MnO . Los iones de Mn^{2+} interactúan magnéticamente aunque se encuentren separados por un anión de oxígeno, no magnético [79]. En nuestros compuestos este mecanismo podría existir, ya que es posible que la interacción entre los iones de Gd^{3+} se dé por un puente formado por los átomos de In .

Otro mecanismo indirecto que puede existir en nuestros compuestos metálicos es la interacción RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida)⁷. Este es un mecanismo de

⁴Los espines paralelos se describen a través de una función de onda espacial de espín antisimétrica, mientras que los espines antiparalelos se describen por una función de onda espacial simétrica.

⁵Otros tipos de mecanismos indirectos son la interacción de doble intercambio y la interacción de Dzialoshinski-Moriya.

⁶Conocido también como superintercambio de Kramers-Anderson. Llamado así, en honor de Hendrik Kramers quien lo propuso en 1934 y a Phillip Anderson quien modificó el modelo en 1950 [78] [79].

⁷Formulada por primera vez en 1954 por Ruderman y Kittel [80] y complementada en 1955 y 1956, por Tadao Kasuya y Kei Yosida, respectivamente [80].

acoplamiento entre los momentos deslocalizados mediada por los electrones de conducción. A modo de ilustración, el acoplamiento $\mathcal{J}_{RKKY}(r)$ es dependiente de la distancia r (figura 2.2) y si suponemos que la superficie de Fermi es esférica de radio k_f , toma la forma:

$$\mathcal{J}_{RKKY}(r) \propto \frac{\cos(2k_f r)}{r^3}$$

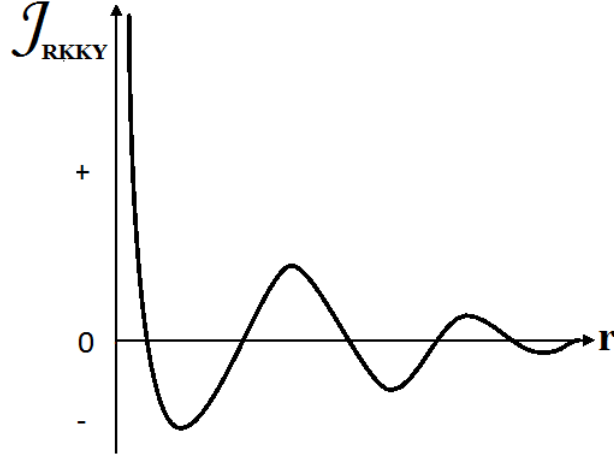


Figura 2.2: Interacción RKKY en función de la separación r entre dos momentos magnéticos.

La interacción RKKY es una interacción de largo alcance y tiene una dependencia oscilatoria con respecto a la distancia entre momentos magnéticos [33]. Dependiendo de la separación r , el acoplamiento $\mathcal{J}_{RKKY}(r)$ puede ser ferromagnético ó antiferromagnético. Estudios previos de compuestos pertenecientes a la familia $RMIn_5$ como lo son $NdRhIn_5$, $GdIrIn_5$ y $TbRhIn_5$, indicaron que la interacción RKKY es el mecanismo indirecto de interacción entre las tierras raras R - R [29, 30, 81].

De los mecanismos mencionados lo más probable es que sea la interacción tipo RKKY la responsable del magnetismo en los sistemas estudiados. Esta interacción es aproximada en los compuestos de $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$, a través de interacciones efectivas tipo Heisenberg hasta unos pocos vecinos.

Modelo de Heisenberg

El hamiltoniano efectivo para espines localizados que se utilizó como aproximación inicial del término \mathcal{H}_{ex} para los sistemas de $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$ es el modelo de Heisenberg⁸. El hamiltoniano de Heisenberg isotrópico se define como:

⁸Este modelo fue propuesto en 1928 por Werner Heisenberg y Paul Dirac. El modelo Heisenberg presenta una simetría esférica.

$$\mathcal{H}_{Heis} = - \sum_{ij}^N \mathcal{J}_{ij}(r_{ij}) \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \quad (2.3)$$

donde \hat{S}_i y \hat{S}_j son los operadores de espín en el sitio i y j respectivamente. \mathcal{J}_{ij} es conocida como constante de intercambio o de acoplamiento entre los espines i - j y r_{ij} indica la distancia de separación entre los espines i - j . En el caso que $\mathcal{J}_{ij} > 0$ los espines S_i y S_j paralelos se ven energéticamente favorecidos mientras, para $\mathcal{J}_{ij} < 0$ se favorece el orden antiparalelo.

La contribución más fuerte a la energía de intercambio se da entre los vecinos más cercanos i - j . En este trabajo las simulaciones realizadas para calor específico y la susceptibilidad magnética, sólo incluyeron la interacción a primeros vecinos. Sin embargo, en el estudio de los efectos magnetoelásticos (capítulo 6) se incluyeron las interacciones de intercambio hasta quintos vecinos.

2.1.2. Energía dipolar

Generalmente los hamiltonianos de intercambio no dependen de la orientación espacial de los espines. Sin embargo, en compuestos reales esto no es del todo cierto. Principalmente esto se debe a la interacción magnética dipolar y a las interacciones de intercambio anisotrópicas [82].

La interacción dipolar es de largo alcance y anisotrópica. En esta interacción los dipolos magnéticos representan a los momentos magnéticos atómicos. Este momento \hat{m} es una consecuencia del espín⁹ y de los movimientos orbitales de los electrones fuertemente localizados. La energía dipolar entre dos momentos magnéticos separados por una distancia r está dada por:

$$\mathcal{E}_d(ij) = \sum_{ij} \frac{\mu_0}{4\pi r^3} [\hat{m}_i \cdot \hat{m}_j - \frac{3}{r^2} (\hat{m}_i \cdot \hat{r})(\hat{m}_j \cdot \hat{r})] \quad (2.4)$$

donde μ_0 es la permeabilidad del vacío y r es la distancia de separación entre los momentos \hat{m}_i y \hat{m}_j .

Debido a la relación existente entre el momento magnético y el operador de espín, es posible escribir la energía dipolar en función del operador espín:

⁹El momento magnético de espín es una propiedad intrínseca, como la masa ó la carga eléctrica y es una cantidad vectorial proporcional al operador de espín \hat{S} .

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_d(ij) &= \sum_{ij} \frac{g_s^2 \mu_0 \mu_B^2}{4\pi r^3} \left[\hat{S}_i \cdot \hat{S}_j - \frac{3}{r^2} (\hat{S}_i \cdot \hat{r})(\hat{S}_j \cdot \hat{r}) \right] \\ &= \sum_{i>j} \frac{\alpha}{(r_{ij}/a_0)^3} \left[\hat{S}_i \cdot \hat{S}_j - \frac{3}{r_{ij}^2} (\hat{S}_i \cdot r_i)(\hat{S}_j \cdot r_j) \right]\end{aligned}$$

donde g_s es el factor giromagnético y se ha escrito la distancia de separación de los momentos r en función del radio atómico de Bohr, a_0 , ($r_{ij} = \hat{r} a_0$). Se tiene:

$$\alpha = \frac{2^2 \left(4\pi \times 10^{-7} \frac{N}{A^2} \right) \left(9.274 \times 10^{-24} \frac{J}{T} \right)}{4\pi (0.5291 \times 10^{-10} m)^3} = 16.8T$$

Este valor es utilizado en la implementación en el modelo de espines clásicos (capítulo 6).

Diferentes reportes sostienen que la energía dipolar es la mayor responsable de la anisotropía magnética presente en los compuestos a base de Gd [30, 46, 54, 83].

2.1.3. Campo cristalino

El campo cristalino es el campo eléctrico generado por la distribución de cargas eléctricas en la vecindad del ión de interés. Este campo que actúa sobre los electrones $4f$ da lugar a anisotropías magnéticas que están asociadas a una dirección preferencial de la magnetización [1, 84]. La contribución del campo cristalino a la energía potencial de un electrón $4f$ con carga $-e$ es:

$$V_{CEF}(\mathbf{r}) = - \int \frac{e\rho(\mathbf{R})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} d\mathbf{R} \quad (2.5)$$

donde $\rho(\mathbf{R})$ es la densidad de carga de los electrones circundantes.

En la aproximación del campo cristalino la carga del entorno no penetra en la región ocupada por el ión de interés y por tanto, el potencial electrostático satisface la ecuación de Laplace y puede ser expresado como una expansión multipolar de la forma [85]:

$$V_{CEF}(\mathbf{r}) = \sum_k V^{(k)}(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

Al considerar que los iones circundantes están sobre una esfera se puede expresar

el potencial $V^{(k)}(\mathbf{r})$ como una expansión en armónicos esféricos:

$$V_{CEF}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} A_l^m r^l Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (2.7)$$

donde A_l^m se determina a partir de la densidad de carga.

No obstante, la ecuación 2.7 consta de una infinidad de términos y para reducirla se utilizan argumentos tediosos provenientes de la teoría de grupos. Esta teoría parte del conjunto de operaciones de simetría, que se pueden llevar a cabo sobre un arreglo coordinado de iones que rodea al ión interés para obtener las diferentes contribuciones del potencial V en la expansión. Particularmente, para los iones de tierras raras, W. H. Stevens, desarrolló una equivalencia entre los potenciales y los operadores de los momentos orbitales, en sistemas octaédricos [86]. Esta equivalencia es la más utilizada cuando se trata de definir el hamiltoniano de campo cristalino para las tierras raras:

$$\mathcal{H}_{CEF} = \sum_{lm} B_l^m O_l^m(J) \quad (2.8)$$

donde O_l^m son los operadores de Stevens y B_l^m son los parámetros del campo cristalino [84–87]. Los parámetros B_l^m dependen fundamentalmente de la simetría del entorno local del ión. En particular, para la simetría tetragonal el hamiltoniano de campo cristalino se tiene [25, 83]:

$$\mathcal{H}_{CEF}^{tet} = B_0^2 O_0^2 + B_2^2 O_2^2 + B_0^4 O_0^4 + B_4^4 O_4^4 + B_0^6 O_4^4 + B_4^6 O_4^6 \quad (2.9)$$

donde B_0^2 , B_2^2 , B_0^4 , B_4^4 , B_0^6 y B_4^6 son los parámetros de Stevens asociados a la estructura tetragonal, mientras que O_0^2 , O_2^2 , O_0^4 , O_4^4 , O_0^6 y O_4^6 son los operadores de Stevens asociados a esta estructura cristalina [22]. En una primera aproximación el mayor peso de este hamiltoniano es debido a los términos B_0^2 y O_0^2 . El parámetro B_0^2 es una constante que se determina empíricamente mientras que O_2^0 está definido en función del momento angular J :

$$O_2^0 = 3J_z^2 - J(J+1)$$

donde J_z es la proyección del momento angular total a lo largo de la dirección z .

Para modelar el sistema de Gadolinio basta con incluir el término que contiene a B_2^0 y O_2^0 .

$$\mathcal{H}_{CEF}^{int} = B_2^0 O_2^0 \quad (2.10)$$

donde \mathcal{H}_{CEF}^{int} hace referencia a que ésta es una contribución intrínseca del sistema.

Sin embargo, el hamiltoniano debido al campo cristalino \mathcal{H}_{CEF}^{int} descrito en la ecuación 2.10 supone que la red cristalina es estática y que se encuentra en su configuración de equilibrio. Éste hamiltoniano se modifica cuando cambian las posiciones atómicas [88]. Estos cambios pueden estar asociados a fonones ó a deformaciones de la red. Estas últimas son las que presentan los efectos más interesantes en los sistemas de estudio de esta tesis, dando lugar a efectos magnetoelásticos.

H. B. Callen y E. Callen formularon hamiltonianos magnetoelásticos \mathcal{H}_{me} , los cuales incluyeron deformaciones (ε) en los parámetros de red para diferentes simetrías cristalinas con ordenamientos ferromagnéticos [15–17]. El planteamiento del \mathcal{H}_{me} presenta su base en el hamiltoniano de campo cristalino sin deformaciones (ecuación 2.8), lo que permite conservar los parámetros O_l^m . En los años 60s P. Morin y colaboradores extendieron el \mathcal{H}_{me} para la simetría tetragonal con ordenamiento tipo antiferromagnético [19, 22]. Si se considera en este hamiltoniano sólo los términos que involucran el O_2^0 se obtiene:

$$\mathcal{H}_{me}^{tet} = -(B^{\alpha 1} \varepsilon^{\alpha 1} + B^{\alpha 2} \varepsilon^{\alpha 2}) O_2^0 \quad (2.11)$$

donde B^ν son constantes magnetoelásticas asociadas a esta deformación que se determinan empíricamente y los términos ε^ν son deformaciones parametrizadas, los cuales en términos de las deformaciones de la red en los ejes x , y y z son:

$$\begin{aligned} \varepsilon^{\alpha 1} &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) \\ \varepsilon^{\alpha 2} &= \sqrt{\frac{2}{3}}\left(\varepsilon_{zz} - \frac{\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{zz}}{2}\right) \end{aligned} \quad (2.12)$$

donde $\varepsilon^{\alpha 1}$ hace referencia a una deformación relativa del volumen mientras que $\varepsilon^{\alpha 2}$ indica una deformación relativa axial actuando sobre la relación c/a (parámetros de red a y c) [64, 89].

Basados en la relación presente entre los efectos de campo cristalino y los efectos magnetoelásticos J. Fernandez y A. Aligia, formularon expresiones fenomenológicas que determinaron que el término \mathcal{H}_{me} debe tener una contribución en nuestros sistemas de estudio (apéndice A). El origen de este campo cristalino no es un resultado del estado fundamental del Gd^{3+} con $J=7/2$ y $L=0$, sino de la mezcla de este estado con uno de sus estados excitados por vía del acoplamiento espín-órbita [90]. El hamiltoniano obtenido por J. Fernandez y A. Aligia es similar al descrito por P. Morin y colaboradores para la simetría tetragonal (ecuación 2.11),

$$\mathcal{H}_{CEF}^{me} = \sum_i A[3J_i^2 - J(J+1)]\delta_{\iota} \quad (2.13)$$

donde A es una constante y δ_{ι} es la deformación a lo largo de la dirección ι ($\iota = x, y, z$).

Cuando las deformaciones se realizan únicamente en el plano xy , se puede escribir esta contribución como:

$$\mathcal{H}_{CEF}^{me}(xy) = 2A[(J_x^2 - J_y^2)(\delta_{xx} - \delta_{yy})] \quad (2.14)$$

Al utilizar los parámetros reales del sistema $GdCoIn_5$ (separaciones atómicas, los parámetros de red¹⁰, etc.), se obtiene el valor de $A=0.4\text{K}/\text{\AA}$ (apéndice A).

Los términos debidos al hamiltoniano del campo cristalino (ecuaciones 2.10-2.14) deben incluirse para hacer la imagen completa de la energía total propuesta en el modelo de espines clásicos (sección 2.2.4) que se utilizó para comprender y reproducir las mediciones de magnetostricción.

2.1.4. Energía elástica

La contribución debido a la energía elástica por sitio, utilizó su expresión más simple (fuerza elástica isotrópica):

$$\mathcal{E}_{el} = \frac{1}{2}C_{el} (\delta L_x^2 + \delta L_y^2 + \delta L_z^2)$$

donde C_{el} es la constante del resorte y δL es el corrimiento de los átomos con respecto a su punto de equilibrio.

2.1.5. Energía Zeeman

Para complementar la energía total de la ecuación 2.2, se debe incluir la contribución de la interacción del operador de espín con el campo externo aplicado B , conocida como energía Zeeman:

$$\mathcal{E}_z = -g_s\mu_B \sum_i \hat{S}_i \cdot \mathbf{B} \quad (2.15)$$

donde g_s es el factor giromagnético y μ_B es el magnetón de Bohr.

¹⁰Se utilizaron los parámetros de red obtenidos del estudio a través de Difracción de rayos X para los monocristales $GdCoIn_5$ (capítulo 4).

La energía Zeeman \mathcal{E}_z debe estar presente en nuestros cálculos debido a que nuestras mediciones se realizaron en presencia de campos magnéticos intensos.

2.1.6. Frustración

Los sistemas estudiados durante esta tesis presentan una fuerte competencia entre las interacciones de intercambio a distintos ordenes de vecinos. Esta competencia ocasiona el efecto conocido como frustración. Por tal razón, es útil comprender en que consiste este efecto y las implicaciones que tiene en nuestro estudio.

La frustración es un efecto causado por la imposibilidad de satisfacer todas las interacciones en el sistema para encontrar su estado fundamental y aparece cuando existen interacciones antiferromagnéticas. A menudo esto conduce a que no exista un único estado, sino una variedad de estados similares de baja energía. Se dice entonces que el sistema muestra frustración. El caso de frustración más simple es la frustración geométrica. En este caso tres momentos magnéticos son ubicados en los vértices de un triángulo. Si dos de ellos se colocan antiparalelos ($\mathcal{J} < 0$) el tercer momento se enfrentará al dilema de su orientación (Figura 2.3). En este arreglo no es posible acomodar los tres momentos de forma que se minimice la energía del sistema, ya que de acuerdo al hamiltoniano de Heisenberg (ecuación 2.3) la menor energía del sistema se obtiene cuando todos los momentos vecinos son antiparalelos entre sí. Como no se puede cumplir esta última afirmación, se dice entonces que el sistema se encuentra frustrado.

Los sistemas estudiados durante este trabajo presentan estructura cristalina tetragonal, así que la frustración geométrica no se manifiesta. Sin embargo, otro tipo de frustración existe y es debida a la competencia entre las interacciones de intercambio. En nuestro estudio la frustración más importante es debida a la competencia entre las interacciones de los primeros vecinos y los segundo vecinos.

Estudios anteriores han mostrado que en general los compuestos de la familia $RMIn_5$ presentan ordenes antiferromagnéticos (AFM)[28]. Sin embargo, diferentes arreglos espaciales de sus momentos magnéticos pueden tener orden AFM. Dos tipos de arreglos AFM comunes son mostrados en las figuras 2.3b y 2.3c. En estas figuras se observan dos arreglos bidimensionales con los momentos magnéticos ubicados en los vértices del cuadrado. El primer arreglo antiferromagnético es el conocido como G-AFM, tipo Néel ó tablero de ajedrez. En este arreglo los momentos magnéticos tendrán ordenamiento antiferromagnético entre los primeros vecinos. El segundo arreglo es conocido como tipo cadena antiferromagnética (C-AFM). En este arreglo los momentos se ubican formando cadenas ferromagnéticas y estas cadenas entre sí tendrán la dirección

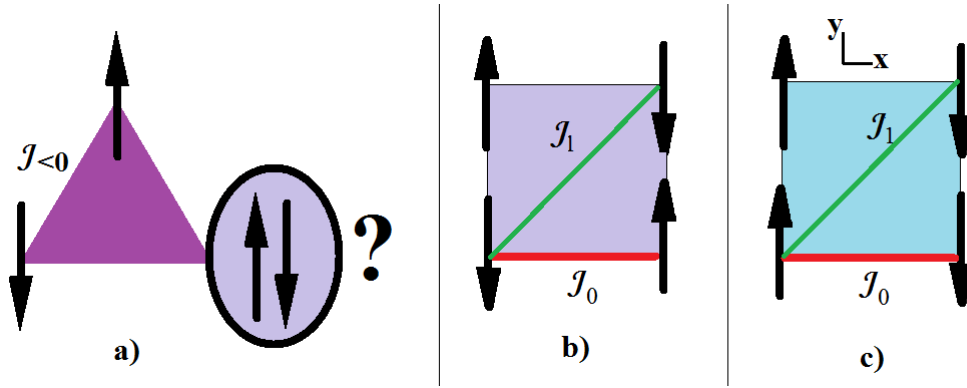


Figura 2.3: a) Frustración geométrica. Arreglos antiferromagnético en una celda cuadrada b)G-AFM y c)C-AFM.

del momento en sentido contrario. A diferencia del arreglo G-AFM en el C-AFM su ordenamiento es el resultado de la inclusión de las interacciones entre segundos vecinos, las cuales son las interacciones dominantes respecto a la interacción a primeros vecinos.

De acuerdo con el hamiltoniano de Heisenberg ecuación 2.3 para el arreglo G-AFM (figura 2.3b) bidimensional con interacciones sólo a primeros vecinos, la energía por sitio en el estado fundamental es:

$$\mathcal{E}_{G-AFM(1v)} = 4\mathcal{J}_0 S^2 \quad (2.16)$$

Para el arreglo C-AFM (figura 2.3c) y considerando solo la interacción entre primeros vecinos, la energía es:

$$\mathcal{E}_{C-AFM(1v)} = 2\mathcal{J}_0 S^2 - 2\mathcal{J}_0 S^2 = 0 \quad (2.17)$$

donde existe la misma cantidad de interacciones ferromagnéticas y antiferromagnéticas a primeros vecinos y esto permite su cancelación.

De los dos arreglos de espines G-AFM y C-AFM con interacciones a primeros vecinos, quien presenta la menor energía es el G-AFM si $\mathcal{J}_0 < 0$. Sin embargo, está visualización cambia cuando se incluye una interacción entre segundos vecinos \mathcal{J}_1 . En el arreglo G-AFM esta interacción puede incrementar la energía del sistema, la cual es ahora:

$$\mathcal{E}_{G-AFM(2v)} = 4\mathcal{J}_0 S^2 - 4\mathcal{J}_1 S^2 \quad (2.18)$$

Lo contrario puede suceder en el arreglo C-AFM donde la interacción a segundos vecinos \mathcal{J}_1 puede disminuir la energía de sistema. Considerado esta interacción la energía es:

$$\mathcal{E}_{C-AFM(2v)} = 4\mathcal{J}_1 S^2 \quad (2.19)$$

La desigualdad $\mathcal{E}_{G-AFM(2v)} < \mathcal{E}_{C-AFM(2v)}$, permite determinar que si $\mathcal{J}_1 > \mathcal{J}_0/2$ el arreglo C-AFM presentará menor energía que el arreglo G-AFM. La figura 2.4 muestra las energías del estado fundamental en los arreglos G-AFM y C-AFM, para diferentes valores de la interacción a segundos vecinos. Se han dado valores arbitrarios ($\mathcal{J}_0=1\text{K}$ y $S=1$) que permiten cuantificar la energía y visualizar mejor la importancia de \mathcal{J}_1 .

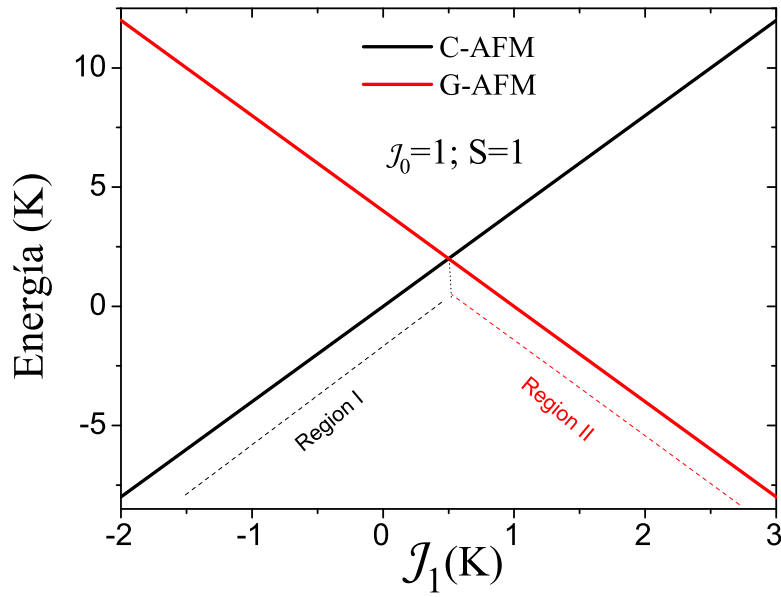


Figura 2.4: Energía del estado fundamental para un arreglo bidimensional con órdenes G-AFM y el C-AFM con $\mathcal{J}_0=1\text{K}$ y $S=1$

De la gráfica se observa que la menor energía del sistema presenta dos regiones (I y II). En la región I, la menor energía la presenta el arreglo C-AFM con la condición $\mathcal{J}_1 < \mathcal{J}_0/2$. En la región II, la menor energía la presenta el arreglo C-AFM con la condición $\mathcal{J}_1 > \mathcal{J}_0/2$.

Reportes presentados por E. Granados, K. Latka y colaboradores en el sistema $GdRhIn_5$ mostraron que los momentos magnéticos se encuentran con arreglos C-AFM en el plano xy [29, 31]. Cálculos a primeros principios realizados por J. I. Facio y colaboradores evidencian que el arreglo con menor energía es el C-AFM en los sistemas $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$, en ambos sistemas se cumple la relación $\mathcal{J}_1 > \mathcal{J}_0/2$ (apéndice A) [28].

2.2. Técnicas numéricas y analíticas utilizadas

La implementación de diferentes técnicas de simulación permitió comprender algunos resultados obtenidos experimentalmente para los sistemas $GdMIn_5$ ($M=Co, Rh$). En particular, las mediciones de calor específico, susceptibilidad magnética, expansión térmica y magnetostricción.

Las tres primeras técnicas que se describen en esta sección son: campo medio, ondas de espín y el algoritmo de Monte Carlo. Estas aproximaciones, técnicas y/o herramientas permitieron comprender las mediciones de calor específico y susceptibilidad magnética. La aproximación de campo medio (CM) nos permitió cualitativamente evaluar los comportamientos esperados de calor específico y susceptibilidad en los compuestos a base de Gd . Sin embargo, cuantitativamente se utilizaron las ondas de espín y el algoritmo de *Quantum Monte Carlo* (QMC). Como no existe una técnica unificada que permita el estudio termodinámico en detalle y en todo el rango de temperatura, se hizo necesario utilizar estas dos técnicas en forma complementaria dependiendo del rango de temperatura.

La última parte de esta sección describe la aproximación de espines clásicos. Esta aproximación incluye las diferentes contribuciones a la energía del sistema y es la base para comprender el acople magnetoelástico observado en las mediciones experimentales de la magnetostricción (capítulo 5).

2.2.1. Campo medio

La aproximación de campo medio (CM) o campo molecular¹¹, asume que sobre el momento magnético de estudio se crea un campo magnético promedio debido a los momentos magnéticos vecinos [33]. Esta aproximación da una descripción cualitativa de las transiciones de segundo orden. En esta tesis se ha utilizado esta aproximación para obtener las temperaturas de transición T_N de los sistemas antiferromagnéticos en estudio. Las ecuaciones 2.20 y 2.21 permiten obtener las temperaturas T_N para los sistemas con ordenamiento G-AFM (tablero de ajedrez) y tipo C-AFM (tipo cadena) en función de los acoplamientos $\mathcal{J}_0, \mathcal{J}_1 \dots \mathcal{J}_4$. Para el ordenamiento G-AFM se ha incluido sólo la interacción entre primeros vecinos, mientras que en el sistema C-AFM se han

¹¹Esta descripción fue formulada en 1907 por Weiss.

incluido sus interacciones hasta quintos vecinos ($\mathcal{J}_0, \mathcal{J}_1, \mathcal{J}_2, \mathcal{J}_3$ y \mathcal{J}_4).

$$T_N^{CM}(G - AFM) = \mathcal{J}_0 \frac{J(J+1)}{3k_B} z \quad (2.20)$$

$$T_N^{CM}(C - AFM) = \frac{J(J+1)}{3k_B} (4\mathcal{J}_1 + 2\mathcal{J}_2 - 8\mathcal{J}_4) \quad (2.21)$$

donde $\mathcal{J}_0, \mathcal{J}_1, \mathcal{J}_2$ y \mathcal{J}_4 son las constantes de acoplamientos entre primeros vecinos, segundos, terceros y quintos vecinos, respectivamente. Mientras que J es el momento orbital total, k_B es la constante de Boltzman y $z=6$ es el número de primeros vecinos en una red cúbica.

El estudio de CM permite a su vez calcular cualitativamente las temperaturas de Curie-Weiss¹² (θ_{cw}) asociadas al régimen paramagnético del sistema en estudio. En el caso del arreglo G-AFM, $\theta_{cw}(G - AFM) = T_N^{CM}(G - AFM)$. Mientras en el caso C-AFM esta definida como:

$$\theta_{cw} = \frac{J(J+1)}{3k_B} (4\mathcal{J}_0 + 4\mathcal{J}_1 + 2\mathcal{J}_2 + 8\mathcal{J}_3 + 8\mathcal{J}_4) \quad (2.22)$$

2.2.2. Ondas de espín

Las excitaciones elementales de un sistema de espines adoptan una forma ondulatoria que reciben el nombre de ondas de espín. La imagen de estas excitaciones para un arreglo unidimensional ferromagnético y un sistema cúbico antiferromagnético C-AFM puede ser vista en la figura 2.5. El conocer la energía de estas excitaciones elementales permitió encontrar su contribución al calor específico para bajas temperaturas en los sistemas de $GdMIn_5$ ($M=Co, In$).

Para determinar el calor específico a volumen constante C_v se utilizó su definición termodinámica:

$$C_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v \quad (2.23)$$

donde dU/dT es la derivada de la energía total interna U con respecto a la temperatura T . De la mecánica estadística U se puede definir como:

$$U = \sum_{n=0}^{\infty} \mathcal{E}_n P(\mathcal{E}_n, T) + \mathcal{E}_0 \quad P(\mathcal{E}_n, T) = \frac{1}{e^{(\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_0)/k_B T} - 1} \quad (2.24)$$

donde $P(\mathcal{E}_n, T)$ es la función de distribución de la estadística de Bose-Einstein. \mathcal{E}_n es la energía que se obtiene a partir de la relación de dispersión encontrada en las ondas

¹²Para más detalle de las temperaturas Curie-Weiss ver capítulo 4, sección 4.3.

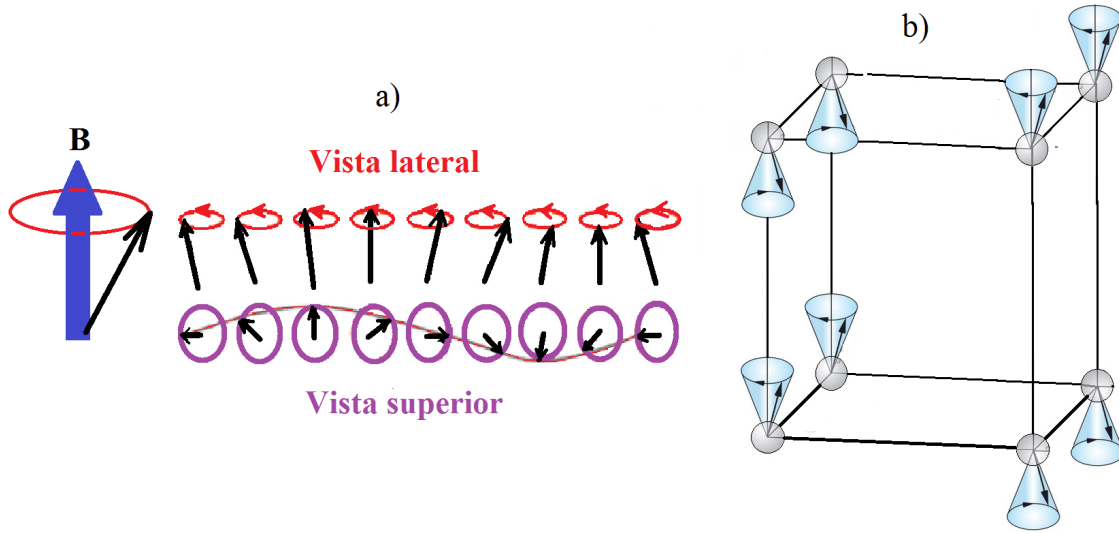


Figura 2.5: Ondas de espín en sistemas: a) Ferromagnético $1D$ y b) C-AFM $3D$.

de espín y \mathcal{E}_0 es la energía fundamental del sistema.

Para encontrar la energía del sistema $U(T)$ basta con encontrar su relación de dispersión y aunque existen diversos caminos para encontrar esta relación, nosotros escogimos la aproximación semiclásica. Como ejemplo mostraremos como calcular estas energías en el hamiltoniano de Heisenberg. Consideremos primero un ferromagneto unidimensional de N espines clásicos S y todos ellos apuntando hacia la misma dirección (supongamos $+z$, figura 2.6).

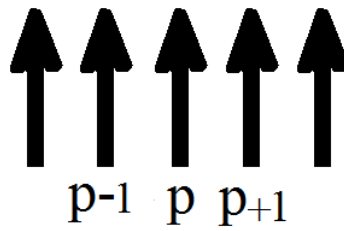


Figura 2.6: Arreglo ferromagnético en una dimensión.

Para calcular la energía se deben considerar las interacciones \mathcal{J} . En este caso, solo se utilizará la interacción entre los vecinos más próximos \mathcal{J}_0 . La energía toma la forma:

$$U = -\mathcal{J}_0 \sum_{n=1}^N \hat{S}_p \cdot \hat{S}_{p+1}$$

donde S_p es el espín en el sitio p y S_{p+1} su espín vecino. Podemos conocer la relación de dispersión estudiando la evolución temporal del espín [91].

$$\hbar \frac{dS_p}{dt} = \hat{m}_p \times \hat{B}_p$$

donde \hat{m}_p es el momento magnético del sitio p y \hat{B}_p es el campo magnético efectivo en el sitio p , el cual depende de sus átomos vecinos $\hat{B}_p \sim (\hat{S}_{p-1} + \hat{S}_{p+1})$:

$$\begin{aligned} \hbar \frac{dS_p}{dt} &= -g\mu_B \hat{S}_p \times -\frac{\mathcal{J}_0}{g\mu_B} (\hat{S}_{p-1} + \hat{S}_{p+1}) \\ &= \mathcal{J}_0 (\hat{S}_p \times \hat{S}_{p+1} + \hat{S}_p \times \hat{S}_{p-1}) \end{aligned}$$

Aproximando $S_p^z = S$, se obtienen las ecuaciones de movimiento en el sistema de coordenadas cartesianas xyz :

$$\begin{aligned} \hbar \frac{dS_p^x}{dt} &= 2\mathcal{J}_0 (2S_p^y - S_{p-1}^y - S_{p+1}^y) \\ \hbar \frac{dS_p^y}{dt} &= -2\mathcal{J}_0 (2S_p^x - S_{p-1}^x - S_{p+1}^x) \\ \hbar \frac{dS_p^z}{dt} &= 0 \end{aligned}$$

Para estas ecuaciones de movimiento se proponen soluciones de ondas no estacionarias de la forma:

$$S_p^x = u_x e^{i(2pka - \omega t)} \quad S_p^y = v_x e^{i(2pka - \omega t)}$$

donde k es el vector de onda, a es la distancia de separación entre espines próximos y ω la frecuencia, la variable de interés. Al reemplazar en las ecuaciones de movimiento estas soluciones se obtiene un sistema de ecuaciones que permite obtener ω . Para este arreglo ferromagnético la relación de dispersión es $\omega = 4\mathcal{J}_0 S / \hbar (1 - \cos(ka))$.

En un arreglo antiferromagnético en una dimensión el proceso para calcular la relación de dispersión es el mismo que el descrito para el arreglo ferromagnético. Sin embargo, la cantidad de ecuaciones para el caso AFM se duplica. Esto se debe a que en el arreglo AFM se divide el sistema en dos subredes A y B (figura 2.7). Los espines de índice par $2p$ componen la subred A con espines orientados hacia arriba. Mientras, que los de índice impar $2p+1$ componen la subred B con espines orientados hacia abajo.

Las ecuaciones de movimiento se plantean para cada una de las subredes A y B , en las tres direcciones del plano cartesiano x, y, z .

- Se plantean seis ecuaciones que corresponden a:

$$\frac{dS_{2p}^x}{dt}, \frac{dS_{2p}^y}{dt}, \frac{dS_{2p}^z}{dt}, \frac{dS_{2p+1}^x}{dt}, \frac{dS_{2p+1}^y}{dt}, \frac{dS_{2p+1}^z}{dt}$$

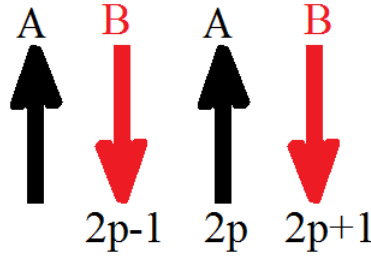


Figura 2.7: Arreglo Antiferromagnético en una dimensión.

- Se consideran dos campos efectivos para la subred A y la subred B : $\hat{B}_p \sim (\hat{S}_{p-1} + \hat{S}_{p+1})$ y $\hat{B}_{p+1} \sim (\hat{S}_p + \hat{S}_{p+2})$, respectivamente.
- Se proponen soluciones como en el caso ferromagnético:

$$S_p^{x,y} = u_{x,y} e^{i(k(2p)a - \omega t)} \quad S_{2p+1}^{x,y} = v_{x,y} e^{i(k(2p+1)a - \omega t)}$$

- Se obtiene $\omega = 4\mathcal{J}_0 S / \hbar \sin(ka)$ para este arreglo AFM.

No obstante esta tesis está enfocada en comprender arreglos antiferromagnéticos tridimensionales. En estos sistemas el vector de onda es $k = \{k_x, k_y, k_z\}$. Veamos lo que sucede con los arreglos AFM que anteriormente hemos denominado G-AFM (tipo tablero de ajedrez) y C-AFM (tipo Cadena).

◦ Arreglo G-AFM

Para el arreglo G-AFM en un sistema cúbico (figura 2.8) y considerando sólo la interacción entre los primeros vecinos \mathcal{J}_0 , la relación de dispersión encontrada es:

$$\omega = 2\mathcal{J}_0 S \sqrt{9 - [\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)]^2} \quad (2.25)$$

La relación de dispersión nos muestra un comportamiento lineal para $ka \ll 1$ hasta llegar a un valor de saturación prácticamente independiente de la dirección de propagación.

La sección 2.1.6 mostró que es posible incluir más interacciones en los sistemas AFM. En la figura 2.9a se han incluido la interacción entre segundos vecinos \mathcal{J}_1 y la interacción entre planos \mathcal{J}_2 . La relación de dispersión que se obtiene al incluir estas

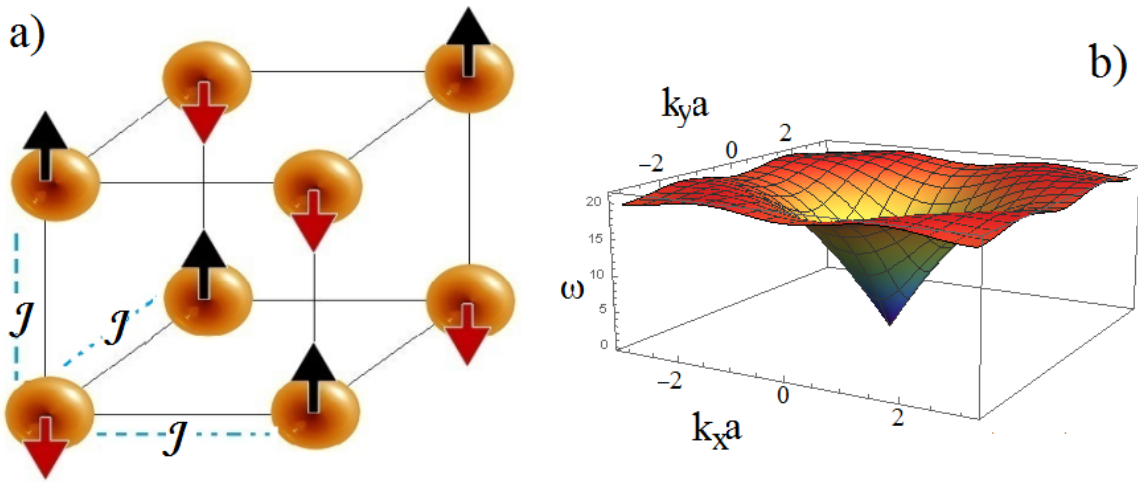


Figura 2.8: Arreglo G-AFM con interacción sólo a primeros vecinos con $S=7/2$ y $\mathcal{J}=1$, a)representación cúbica y b)relación de dispersión

interacciones es:

$$\begin{aligned} \omega = \sqrt{2S} \{ & 16\mathcal{J}_0\mathcal{J}_1[1-\cos(k_x a)\cos(k_y a)] + 8\mathcal{J}_1\mathcal{J}_2[1-\cos(k_x a)\cos(k_y a)] + 2\mathcal{J}_2^2[-1+\cos(k_z a)^2] \\ & + 2\mathcal{J}_0^2[-4+[\cos(k_x a)+\cos(k_y a)]^2] + 2\mathcal{J}_1^2[-3+[\cos(k_x a)+\cos(k_y a)]^2] + [\cos(k_x a)\cos(k_y a)]^2 \\ & + 2\mathcal{J}_0\mathcal{J}_2[-2+\cos(k_x a)\cos(k_z a)+\cos(k_y a)\cos(k_z a)] \}^{1/2} \quad (2.26) \end{aligned}$$

De acuerdo con la ecuación 2.26 los casos $\mathcal{J}_1 = \mathcal{J}_0/2$ y $\mathcal{J}_1 > \mathcal{J}_0/2$ tienen soluciones imaginarias para ω . Mientras que la solución real se da cuando $\mathcal{J}_1 < \mathcal{J}_0/2$. Se puede observar de la relación de dispersión (figura 2.9b) que incluir estas interacciones genera inestabilidad en la energía del sistema. Esta inestabilidad es un indicador de que el estado fundamental inicial G-AFM no representa el estado con la menor energía.

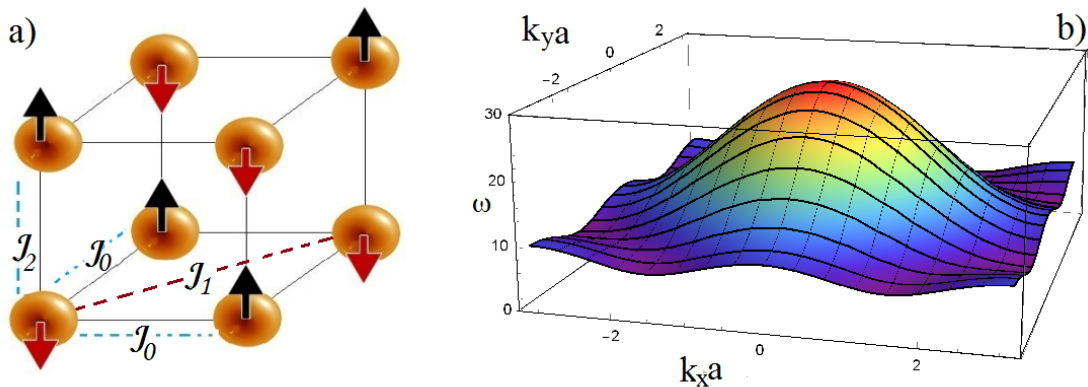


Figura 2.9: Arreglo G-AFM con interacciones $S = 7/2$, $\mathcal{J}_0=1$, $\mathcal{J}_1=0.25$ y $\mathcal{J}_2=0.5$, a)representación cúbica y b)relación de dispersión

○ Arreglo C-AFM

En el caso de un arreglo C-AFM cúbico (figura 2.10a) al considerar la interacción a segundos vecinos \mathcal{J}_1 , la relación de dispersión es:

$$\omega = \sqrt{2S\{2\mathcal{J}_0^2[-4 + \cos(ka_x)^2 + \cos(ka_y)^2] + 8\mathcal{J}_1^2[-1 + \cos(ka_x)^2 + \cos(ka_y)^2] + 8\mathcal{J}_0\mathcal{J}_1 \cos(ka_x)[-1 + \cos(ka_y)^2]\}}^{1/2} \quad (2.27)$$

Y si además, se incluye la interacción entre planos \mathcal{J}_2 , la relación dispersión es:

$$\omega = \sqrt{2S\{\mathcal{J}_0^2[-\cos(2k_x a) + \cos(2k_y a)] + 2\mathcal{J}_1^2[-3 + \cos(2k_x a) + \cos(2k_y a) + \cos(2k_x a) \cos(2k_y a)] + 8\mathcal{J}_1\mathcal{J}_2[-1 + \cos(k_x a) \cos(k_y a) \cos(k_z a)] + 4\mathcal{J}_0\mathcal{J}_1 \cos(k_x a)[1 + \cos(2k_y a)] + \mathcal{J}_2^2[-1 + \cos(2k_z a)] + 4\mathcal{J}_0\mathcal{J}_2[-\cos(k_x a) + \cos(k_y a) \cos(k_z a)]\}}^{1/2} \quad (2.28)$$

En el arreglo C-AFM las soluciones reales se obtienen para $\mathcal{J}_1 > \mathcal{J}_0/2$ mientras que para los demás valores fuera de este rango las soluciones son inestables. Las relaciones de dispersión ecuaciones 2.27 y 2.28 para $S = 7/2$ utilizando valores arbitrarios $\mathcal{J}_0=1$, $\mathcal{J}_1=2$ y $\mathcal{J}_2=0.5$ son mostradas en la figura 2.10.

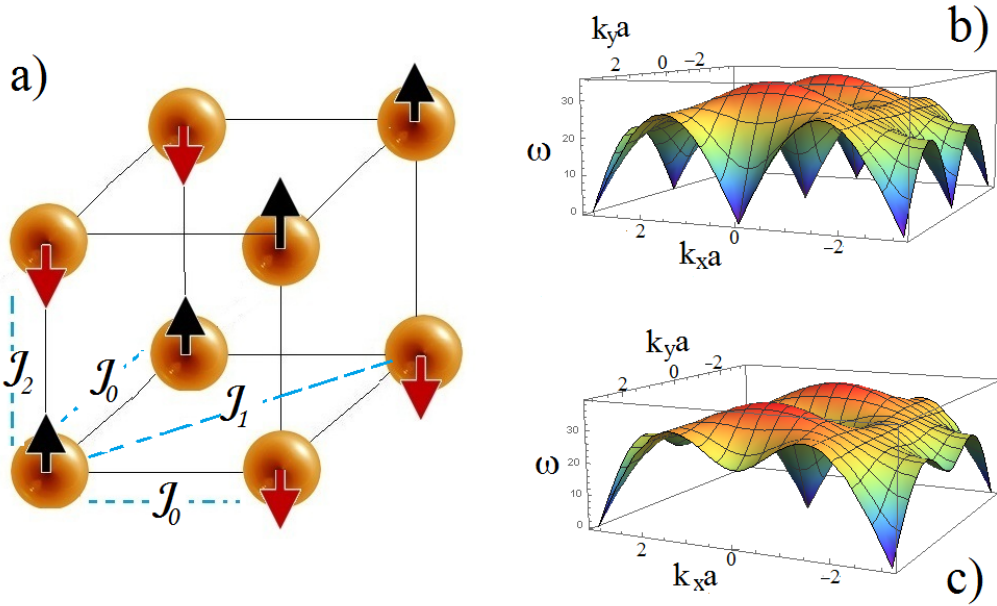


Figura 2.10: Arreglo C-AFM con $S=7/2$, $\mathcal{J}_0=1$, $\mathcal{J}_1=2$ y $\mathcal{J}_2=0.5$ a)Arreglo cúbico y relación de dispersión con interacciones b) \mathcal{J}_0 y \mathcal{J}_1 , c) \mathcal{J}_0 , \mathcal{J}_1 y \mathcal{J}_2

Después de obtener la relación de dispersión (energía) se puede determinar el calor específico a través de la ecuación 2.23. La figura 2.11 muestra el calor específico a bajas temperaturas para algunos arreglos C-AFM y G-AFM, en esta figura se ha utilizado valores arbitrarios para las constantes de intercambio.

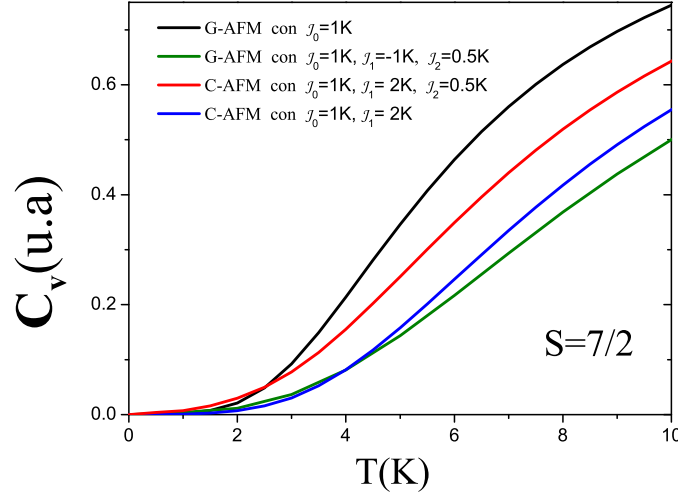


Figura 2.11: Calor específico para diferentes arreglos antiferromagnéticos

2.2.3. Método de Monte Carlo

Las simulaciones realizadas con el método Monte Carlo son una potente herramienta para estudiar con alta precisión sistemas de muchos cuerpos, sea desde un enfoque clásico o cuántico. En especial, da muy buenos resultados cerca de las transiciones de segundo orden donde las escalas de longitud físicas divergen. A diferencia de la técnica de ondas espín que se utilizó para encontrar el calor específico a bajas temperaturas, las simulaciones utilizando el método de Monte Carlo permitieron explorar rangos de temperaturas mayores.

En la familia $GdCoIn_5$ ($M=Co, Rh$) las simulaciones de susceptibilidad magnética y calor específico $C_v(T)$, se realizaron utilizando el algoritmo de *Quantum Monte Carlo QCM*. Este método permitió estudiar estos sistemas utilizando un modelo Heisenberg isotrópico con interacción sólo a los primeros vecinos más cercanos.

A continuación, se presenta una breve introducción sobre el método de Monte Carlo, modelos, algoritmos y la librería utilizada en su implementación.

El método de Monte Carlo (*MC*) fue ideado por Stanislaw, Ulam y John von Newman para resolver problemas de física nuclear mientras llevaban a cabo el proyecto Manhattan en los Álamos. Debe su nombre a la ciudad de Montecarlo en Mónaco donde se juega la ruleta, el juego de azar que genera números aleatorios.

La clave de la simulación *MC* consiste en crear un modelo matemático del sistema que se quiere analizar, identificando aquellas variables cuyo comportamiento aleatorio determinan el comportamiento global del sistema. Una vez identificadas dichas varia-

bles aleatorias, se lleva a cabo un experimento consistente primero en generar muestras aleatorias y segundo en analizar el comportamiento del sistema ante los valores generados. Tras repetir n veces este experimento, dispondremos de n observaciones sobre el comportamiento del sistema, lo cual será de utilidad para entender su funcionamiento.

Generalmente el estudio mediante el método de Monte Carlo implica la evaluación de la función de partición Z [92]. En la mecánica estadística un sistema en equilibrio puede ser descrito por la funcional Z . De ella es posible derivar las funciones de estado como: la *energía libre* F , la *energía interna* U , la *entropía* S etc¹³. La función de partición está definida como:

$$Z[\{J\}, T] = \text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}[\{J\}]} \quad (2.29)$$

donde $\mathcal{H}[\{J\}]$ es el operador Hamiltoniano del sistema, $\{J\}$ el conjunto de constantes de interacción y $\beta = 1/(k_B T)$ donde k_B es la constante de Boltzman.

La función de partición se extiende sobre todos los posibles estados $\{s_i\}$:

$$Z[\{J\}, T] = \sum_{\{s_i\}} e^{-\beta \mathcal{H}[\{J\}, \{s_i\}]} \quad (2.30)$$

Se está suponiendo que el espacio esta discretizado, donde sitios $\{i\}$ están distribuidos de forma regular formando una red. También, los valores que pueden tomar las variables $\{s_i\}$ son discretos y el número de ellos es finito.

La mecánica estadística hace posible encontrar el valor de cualquier magnitud física $\langle O(T) \rangle$ a una temperatura dada. El valor de esta magnitud de interés en el ensamble canónico es:

$$\langle O(T) \rangle = \frac{1}{Z(T)} \sum_{\{w_j\}} O[\{s_i\}] e^{-\beta \mathcal{H}[\{J\}, \{w_j\}]} = \sum_{\{w_n\}} O[\{w_n\}] P[\{w_n\}] \quad (2.31)$$

donde w_n es uno de los posibles conjuntos de valores que poseen las variables $\{s_i\}$ y P es la matriz de probabilidades (matriz estocástica). Por ejemplo, en el modelo de un sistema magnético de espín $S = 1/2$ con dos sitios, w_n tiene $n=1,2,3,4$ y cada vector w corresponde a dos posibles proyecciones del espín a lo largo de una dirección arbitraria del espacio, de la forma: $\{w_1\} = \{+1/2, +1/2\}$, $\{w_2\} = \{-1/2, +1/2\}$,

¹³Las magnitudes termodinámicas utilizadas en este trabajo como el calor específico C_v y susceptibilidad magnética $\chi(T)$ se pueden expresar como derivadas de la energía interna y la energía libre: $C_v(T) = (dU/dT)_{H=0}$ y $\chi(T) = (d^2 F/dH^2)_{T, H=0}$

$\{w_3\} = \{+1/2, -1/2\}$ y $\{w_4\} = \{-1/2, -1/2\}$. La probabilidad de cada una de las configuraciones del sistema $p[\{s_i\}]$ esta dada por:

$$p[\{s_i\}] = \frac{e^{-\beta\mathcal{H}[\{J\},\{H\},\{s_i\}]}}{\mathbf{Z}[\{J\}, T, \{H\}]} \quad (2.32)$$

que corresponde a la función de distribución de Boltzman¹⁴. El método Monte Carlo determina la matriz de probabilidad P para que con está se pueda llegar al valor de la magnitud de interés.

Para encontrar esta probabilidad es útil hacer un muestreo en el cual un estado inicial y un estado final del sistema a analizar, estén muy cercanos y correlacionados, de manera que exista un tiempo de autocorrelación finito, este tipo de muestreo se denomina cadena de *Markov*¹⁵. Las cadenas de este tipo tienen falta de memoria y la probabilidad de que el sistema este en el estado n depende solamente del estado previo $n-1$, siendo el sistema independiente de su historia. La secuencia w_0, \dots, w_n , forma una cadena de *Markov* de longitud n si la distribución de probabilidad p_n sólo depende de los valores previos de p_{n-1} .

Principalmente, lo que se necesita es que la cadena de *Markov* genere una distribución de Boltzmann (ecuación 2.32). Un algoritmo que permite que la cadena de *Markov* converja en la distribución de Boltzmann, es conocido como Metropolis¹⁶. En forma práctica el algoritmo Metropolis para un sistema de espines clásicos consiste en:

- Se comienza con una configuración inicial de espines c_i , se propone un giro a un solo espín y se obtiene una nueva configuración c'_i .
- Se calcula la diferencia de energía entre las dos configuraciones: $\Delta E = E(c') - E(c)$
 - Si $\Delta E < 0$ la nueva configuración es $c_{i+1} = c'_i$
 - Si $\Delta E > 0$ acepta la nueva configuración $c_{i+1} = c'_i$ pero con una probabilidad $\propto e^{[E(c')-E(c)]/[k_B T]}$
- Se mide el parámetro de interés $O(T)$ en la nueva configuración c' .
- Idealmente se repite el procedimiento hasta recorrer toda la cadena de *Markov*.

¹⁴También llamada función de densidad de probabilidad.

¹⁵Proceso estocástico, recibe su nombre del matemático ruso Andréi Márkov.

¹⁶Este algoritmo fue desarrollado por N. Metropolis et al. (1953) para un ensamble canónico y extendido para cualquier tipo de ensamble en 1970 por W. K. Hastings (algoritmo Metropolis-Hastings).

El algoritmo Metropolis se emplea tanto en el método Monte Carlo clásico, como en el método de Monte Carlo Cuántico (*QMC*). En el presente trabajo se utilizó el *QMC*. A diferencia del Monte Carlo clásico en este modelo lo que se busca es calcular el término $e^{-\beta\mathcal{H}}$, para con esto obtener el valor medio observable. Lo ideal sería poder diagonalizar \mathcal{H} . Sin embargo, por su complejidad numérica cuando se trata de muchos cuerpos lo que se desea evitar es la diagonalización. El método *QMC* posee varios algoritmos que permiten encontrar el valor de la magnitud de interés sin necesidad de diagonalizar el término \mathcal{H} en vez de esto, se realiza un muestreo del espacio de fase.

En este trabajo el método *QMC* se utilizó a través de la librería *ALPS* (*Algorithms and Libraries for Physics Simulations*)¹⁷. El *ALPS* cuenta con varios algoritmos que permiten calcular los valores medibles. Los algoritmos utilizados en este trabajo son los conocidos como *Algoritmo loop* ó *looper* y *Direct loop en la expansión estocástica SSE*¹⁸. A continuación se describirán brevemente los algoritmos utilizados.

• Algoritmo tipo loop

Todos los algoritmos del *QMC* se basan en un mapeo de un sistema cuántico en *d*-Dimensión a un sistema clásico (*d*+1)-Dimensional utilizando una formulación denominada línea de mundo. Por ejemplo, la figura 2.12 muestra la construcción de estas líneas de mundo para un arreglo de espines 1d (una dimensión) [93]. El punto de partida es un arreglo lineal de espines aleatorios. Luego este arreglo se repite varias veces y cada vez que se repite, se permite la rotación aleatoria de algunos espines. Ahora el arreglo lineal *1d* se ha convertido en un arreglo de espines bidimensional *2d*. Este arreglo bidimensional permite una visualización de trayectorias entre cada rotación de algún espín. Estas trayectorias recorren las posibles configuraciones del espín y son conocidas como líneas de mundo (world line). Se representan en un gráfico, donde el eje vertical es el tiempo imaginario¹⁹ y el eje horizontal el espacio entre partículas en este casos espines. El algoritmo Metrópolis permite que la actualización de estas líneas de mundo sean válidas.

El algoritmo loop presenta algunos problemas como:

¹⁷Esta librería es una recopilación de código abierto, donde se encuentra una completa fuente de información acerca de los modelos, algoritmos y códigos de simulación de alta calidad para sistemas de muchos cuerpos. El *ALPS* permite también realizar simulaciones del Monte Carlo Clásico, del Grupo de renormalización a través de la matriz de densidad (DMRG), Diagonalización exacta, Teoría del campo medio dinámica (DMFT) entre otros.

¹⁸Otros algoritmos que utiliza el *ALPS* son: El algoritmo worm, el algoritmo directo worm y el algoritmo Quantum worm-landau.

¹⁹La evolución temporal en la mecánica cuántica es $e^{-it\mathcal{H}}$, el factor de Boltzman $e^{\beta\mathcal{H}}$ ha cambiado en función de un tiempo imaginario $t = -i\beta$

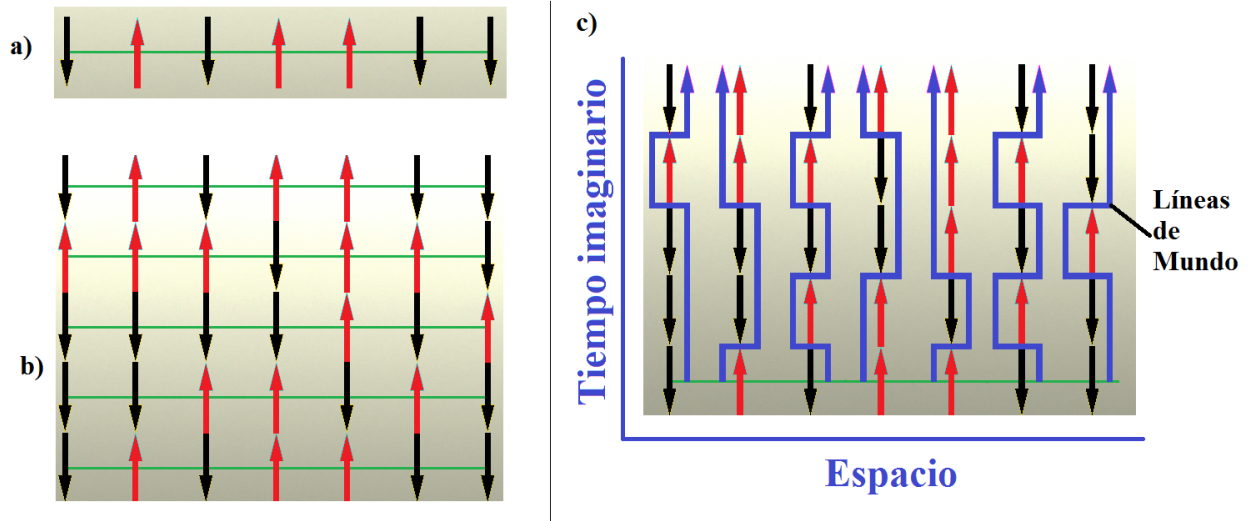


Figura 2.12: a) Cadena de espines en 1D. b) Formación de cadenas en 2D en la línea de tiempo imaginario. c) Construcción de las líneas de mundo en una cadena.

- Sólo permite cambios locales. Es decir no permite cambios en las propiedades en su topología global.
- El número de líneas de mundo (partículas, campos..) se conserva.
- No puede utilizarse en un sistema gran canónico, poseé condiciones de frontera.
- El tiempo que tarda en recorrerse toda la cadena de *Markov* hace que los tiempos de simulación sean muy largos.

• Direct loop en la expansión estocástica SSE

La principal diferencia de este algoritmo con respecto al tipo loop consiste en que ahora el término exponencial $e^{-\beta\mathcal{H}}$ se calcula a través de una expansión en series, la cual suele ser en series de Taylor. Esta expansión presenta un muestreo mucho más rápido y esto reduce el tiempo de simulación [94].

• Utilizando ALPS

Para trabajar los algoritmos loop -SSE en la librería *ALPS* se debe crear una plantilla donde se encuentran los parámetros de la simulación a utilizar. El lenguaje de programación que se utilizó para enviar ó recibir la información de la librería *ALPS* fue Python²⁰. En la plantilla de parámetros se debe definir el modelo y el tipo de red a utilizar. El ALPS contiene una base con modelos y redes básicas. Esta base puede ser

²⁰Se contó además, con una librería *alpspython* que permite visualizar y editar los resultados obtenidos. Otros posibles parámetros que se pueden determinar en estas simulaciones son la magnetización, la densidad de magnetización, energía interna, entre otros [95]

cambiada y editada, permitiendo crear nuevos modelos y redes²¹. Los modelos que por defecto tiene el ALPS son: SPIN - Boson Hubbard - Fermion Hubbard - Kondo - Spinless Fermions - TJ. Y los tipos de redes que por defecto tiene son: 1D Cadena - 2D Cuadrada - 2D Rectangular - Honeycomb - 3D cúbica simple - 3D rectangular simple - 3D Kagome - 3D Inhomogénea Cúbica - 3D Inhomogénea Rectangular.

La tabla 2.1 muestra los parámetros básicos utilizados en una plantilla para una simulación.

<i>Lattice</i> ="Cubic Simple Lattice"	Red utilizada
<i>Model</i> = "Spin"	Modelo utilizado
<i>L</i> ="14 "	Número de espines a utilizar, indica que se colocan 14^3 espines en la red cúbica
<i>Local Spin</i> ="3.5"	Modulo del espín del Gd
<i>Temperature</i> ="30"	Temperatura a la que se desea realizar la simulación
<i>Algorithm</i> ="Loop"	Algoritmo a utilizar
<i>Sweeps</i> ="80000"	Número de pasos durante la simulación
<i>Thermalization</i> ="100000"	Número de pasos para la termalización

Tabla 2.1: Parámetros básicos utilizados en una plantilla de parámetros

La termalización (*Th*) y los pasos de medición (*Sw*), son similares a un proceso experimental (figura 2.13 [96]). Así como en un experimento es necesario esperar cierto tiempo para que una muestra estabilice una variable para comenzar la medición. El tiempo de termalización es el tiempo que tarda en estabilizar la simulación y los pasos de medición indican la cantidad de medidas que el sistema tomara dentro de un intervalo dado.

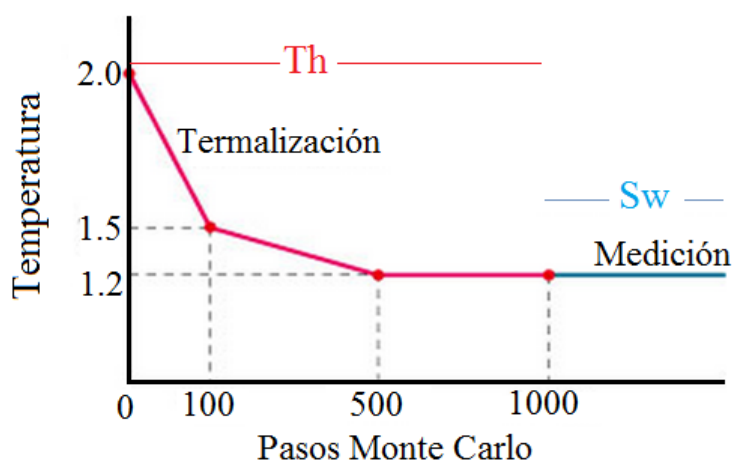


Figura 2.13: Proceso de termalización en las simulaciones utilizando el QMC.

²¹Para esto se editan los archivos bases models.xml y lattice.xml. Estos archivos se encuentran en la ruta de acceso: /ALPS/lib/xml/models.xml y /ALPS/lib/xml/lattice.xml.

Cabe mencionar que en nuestras simulaciones fue necesario variar numerosas veces la termalización y los pasos de medición ya que estos modelos con interacción tienen un tiempo de equilibrio muy largo. Los valores típicos utilizados para $T > T_N$ fueron $Sw=80000$ y $Th=100000$. Para temperaturas $T \leq T_N$ los valores de Sw y Th se incrementarán. Los tiempos de simulación reales dependieron fuertemente del rango de temperatura a medir y de la cantidad de espines L .

Los resultados obtenidos por la técnica de *QMC* implementando la librería ALPS fueron utilizados para modelar el calor específico y la susceptibilidad magnética, sus resultados son mostrados en los capítulos 4 y 5.

2.2.4. Aproximación de espines clásicos

Para comprender los efectos magnetoelásticos en los sistemas $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$ no es posible utilizar la técnica de Quantum Monte Carlo (QMC). Esto se debe a que estas simulaciones no permiten considerar la frustración entre las interacciones magnéticas ni las deformaciones en la red. El efecto magnetoelástico es la relación entre las interacciones magnéticas y las deformaciones en la red, lo que implica que para su estudio se deben considerar muchos parámetros que son complicados de trabajar desde un modelo cuántico. Como solución a este sistema complejo, se propone una aproximación utilizando solamente espines clásicos. Esta aproximación es posible de realizar debido a que el ión Gd^{3+} presenta un espín grande $S=7/2$ [97–101].

La aproximación de espines clásicos que se plantea en esta sección se utilizó para comprender y reproducir las mediciones experimentales de magnetostricción en los monocristales de $GdCoIn_5$, y $GdRhIn_5$ y se implementó utilizando el programa *Mathematica* [102]. Esta aproximación permite estudiar el estado fundamental del sistema ($T=0K$), las deformaciones en los parámetros de red y el tipo de ordenamiento posible a partir de la mínima energía asociada al sistema en el estado fundamental.

El proceso de simulación comienza ingresando las variables conocidas del sistema. Por ejemplo: parámetros de red, cantidad de espines clásicos a utilizar y módulo del espín. Posteriormente, se define la energía total del sistema y una configuración inicial de espines. Se trata de que el propio software sea capaz de encontrar una nueva configuración de espines con la mínima energía. La clave para que este proceso sea exitoso radica en la correcta definición de la energía total del sistema, ya que como se mostrará en el capítulo 6 pequeñas contribuciones a la energía son determinantes en las propiedades magnetoelásticas.

La energía total propuesta (ecuación 2.2) incluye a la energía de intercambio (modelo efectivo de Heisenberg sección 2.1.1), a la energía dipolar (sección 2.1.2), a la energía debido al campo cristalino (sección 6.4.2), a la energía elástica (sección 2.1.4) y a la energía Zeeman (sección 2.1.5). Después de definir la energía total (ecuación 2.2) se realiza el proceso de su minimización. Este proceso permite que el arreglo inicial de espines pueda cambiar hasta encontrar un estado óptimo que minimice la energía del sistema o hasta que se cumpla cierto tiempo computacional. Un modelo con la complejidad del que se presenta en esta tesis debe garantizar unos tiempos de ejecución suficientemente manejables como para que su utilización sea práctica. Esto hace necesario delimitar la cantidad de parámetros a utilizar, particularmente la cantidad de espines. La dificultad en la minimización del modelo crece con el número de parámetros que se utilice. Además, otro aspecto a considerar son los efectos de borde generados por la no adecuada definición de la cantidad de espines. El interés de esta tesis se centra en observar las propiedades de bulto.

Para fijar la cantidad de espines mínima a utilizar, se estudiaron los efectos de borde en el sistema. Para una mejor visualización de estos efectos se mostrará el caso bidimensional, aunque el estudio final se realizó para el caso tridimensional.

◦ Caso bidimensional

Los espines se ubicaron en los vértices de un cuadrado con posiciones espaciales fijas. Se definió la magnitud del espín del Gd^{3+} , $S = 7/2$ y se utilizaron las constantes de acoplamiento entre primeros vecinos (\mathcal{J}_0) y entre segundos vecinos (\mathcal{J}_1). La orientación de cada espín en el plano xy esta definida por el ángulo φ .

La figura 2.14 muestra un arreglo de cuatro espines $L=2 \times 2$, los cuales están formando un arreglo C-AFM correlacionados ferromagnéticamente en la dirección x . La cantidad de espines L varió desde $L=2 \times 2$ hasta $L=22 \times 22$.

Como la cantidad de grados de libertad a la hora de ajustar el programa son muchos, nos hemos limitado a variar únicamente el ángulo en el plano φ . Esto indica que en un arreglo de $L=22 \times 22=484$, existen 484 ángulos φ que pueden variar.

Después de realizar el proceso de minimización de la energía, el arreglo final de espines exhibe un ordenamiento tipo vórtice. Sin embargo, a medida que se aumenta la cantidad de espines L comienza a ser más notorio el efecto de borde (esta situación es contraria a lo esperado). La figura 2.15 muestra los arreglos con tamaños de $L=10 \times 10$

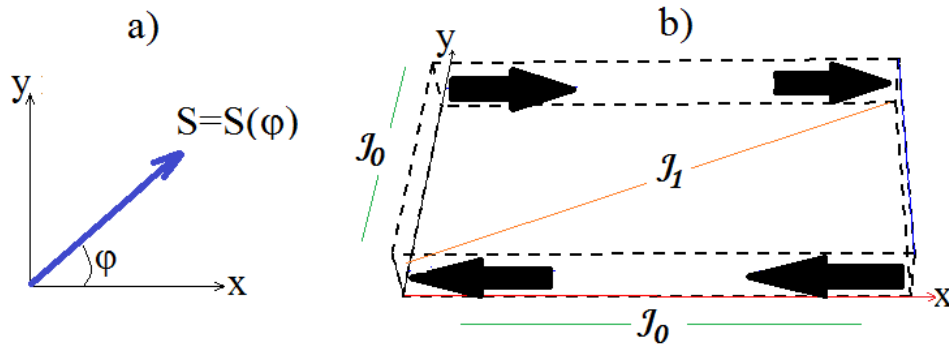


Figura 2.14: a) Espín clásico definido a través del ángulo φ ,
b) Arreglo de espines clásicos bidimensional 2×2 .

y $L=22 \times 22$ espines, después de la minimización. Se puede observar en el arreglo con mayor cantidad de espines ($L=22 \times 22$) como en los bordes aparece un arreglo de espines que difiere del comportamiento del centro del sistema. Los espines que se encuentran en los bordes parecen formar arreglos C-AFM.

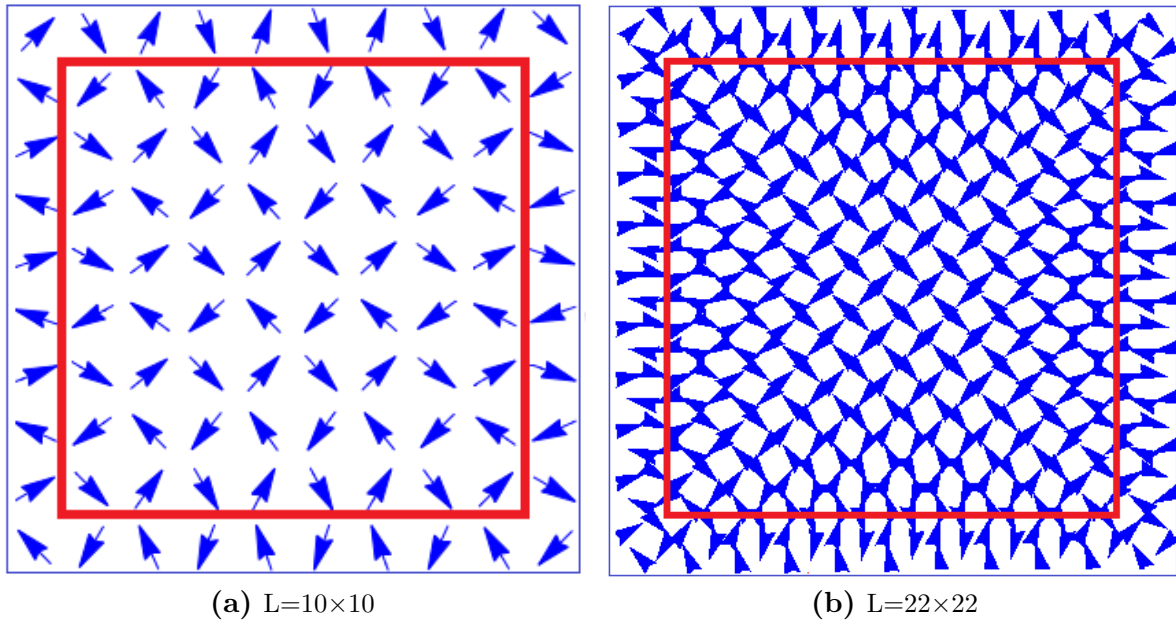


Figura 2.15: Arreglos bidimensionales para diferentes tamaños $L \times L$ después de minimizar la energía. Los recuadros rojos muestran regiones donde los efectos de borde son despreciables.

La solución para evitar los efectos de borde y dar mayor flexibilidad a la implementación del algoritmo, es optar por una estructura modular. Esta estructura permite que la minimización de la energía se realice por módulos que contienen pocos espines y su resultado se proyecte al resto de módulos que forman el sistema. Un sistema de 10×10 espines nos permite evitar el efecto de borde. El desarrollo de la estructura modular contiene los siguientes pasos:

- Se construye una celda cuadrada de cuatro espines ($L=2 \times 2=4$), la cual llamamos celda base (módulo base).
- Esta celda base es rodeada por 24 celdas idénticas (celdas imágenes) a la celda base. Esto permite construir una celda total que contiene $L=10^2=100$ espines.
- El proceso de minimización de la energía ahora se realiza solo en el modulo base y su resultado se proyecta hacia las celdas imágenes. La figura 2.16 muestra esta estructura modular después del proceso de minimización, en este arreglo de 100 espines no se observan los efectos de borde.

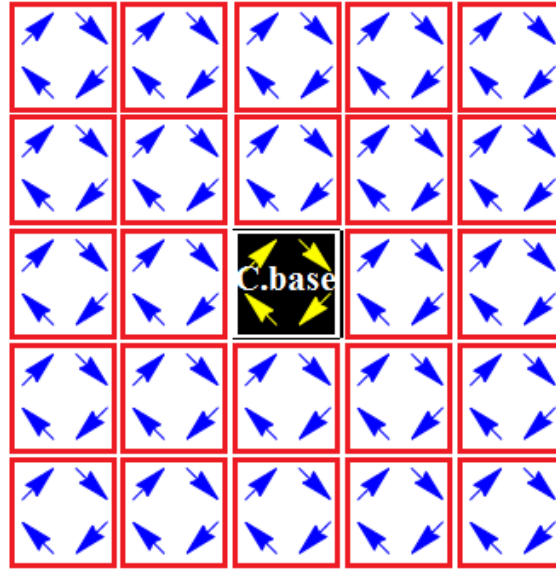


Figura 2.16: Celda base de cuatro espines la cual esta rodeada de celdas imágenes, que permiten formar un nuevo arreglo de 10×10 espines.

Luego de ilustrar el procedimiento para el caso bidimensional, pasamos a la simulación en el caso tridimensional.

○ Caso tridimensional

Cada espín clásico está ahora definido por dos ángulos, cenital ζ y azimutal φ (figura 2.17). Son estos dos ángulos los parámetros libres durante la minimización de la energía.

El proceso seguido para evitar los efectos de borde en el caso tridimensional es similar al presentado anteriormente para el caso bidimensional:

- Se construye una celda tetragonal de ocho espines $L=2^3=8$ (modulo base) que coincide con los parámetros de red del sistema en estudio (figura 2.17b).

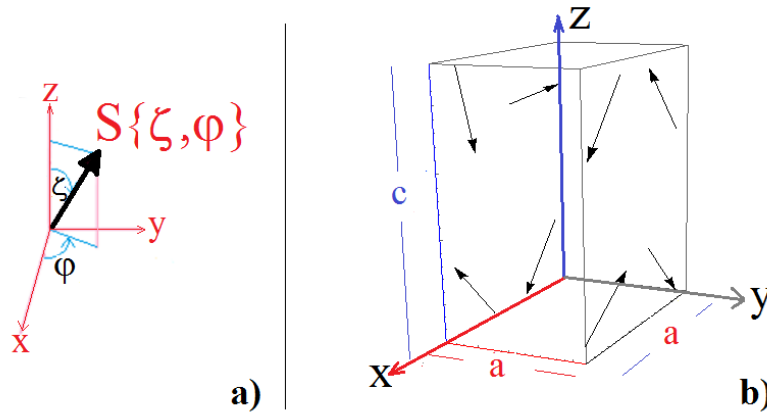


Figura 2.17: a) Espín definido a través de los ángulos ζ y φ b) Arreglo de espines con su orientación en la celda tetragonal.

- Este módulo base es rodeado con celdas idénticas (celdas imágenes) a la celda base, obteniéndose un total de 1000 espines $L=10^3=1000$.
- El proceso de minimización ahora se realiza sólo en la celda base. Específicamente, este proceso se realiza a los ángulos ζ y φ . Su resultado es proyectado a los espines de las celdas imágenes.

La comparación de las energías totales obtenidas variando la cantidad de espines desde $L=5^3=125$ hasta $L=20^3=8000$, nos permitió definir que $L=10^3=1000$ es un valor óptimo para las simulaciones.

Una vez concluida la definición de la cantidad de espines a utilizar, es necesario definir su ordenamiento inicial. Este ordenamiento tendrá su base en el arreglo antiferromagnético tipo cadena C-AFM [30, 31].

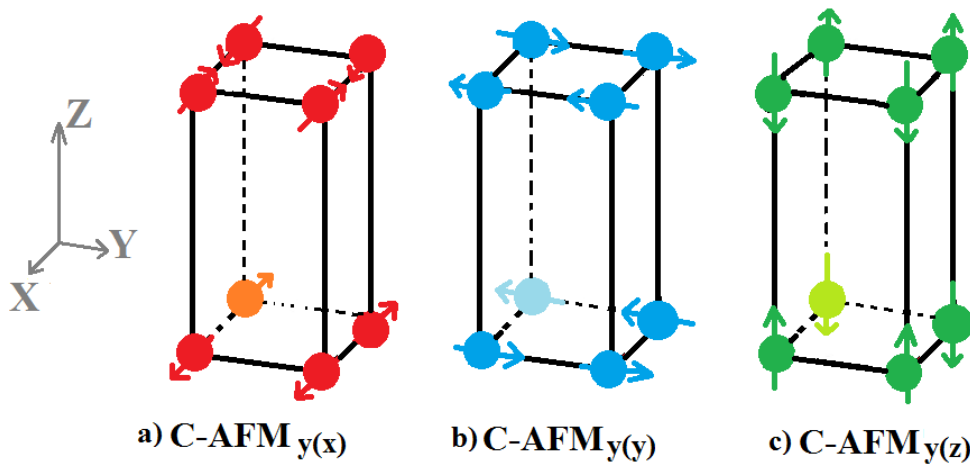


Figura 2.18: Diferentes arreglos de espines.

Durante este escrito se utilizará la notación C-AFM $_{\Lambda(v)}$, la cual indica que la cadena de espines correlacionada ferromagnéticamente esta en la dirección $\Lambda=x, y, z$. Mientras que el subíndice (v) indica la dirección hacia donde apunta el espín $(v=x, y, z)$. Por ejemplo, la notación $C - AFM_{y(x)}$ de la figura 2.18a es equivalente a tomar $\Lambda=y$ y $(v)=x$, indicando que las cadenas se encuentran a lo largo de y , pero los espines están apuntando en la dirección x .

Las consideraciones mencionadas en esta sección serán utilizadas en el modelo final propuesto para comprender las mediciones experimentales de la magnetostricción, el modelo final será descrito en el capítulo 6.

2.2.5. Resumen

En este capítulo se expusieron los fundamentos teóricos necesarios para comprender los resultados experimentales de susceptibilidad magnética, calor específico y magnetostricción obtenidos en los monocristales de $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$.

Específicamente, para estudiar las mediciones experimentales de susceptibilidad magnética y calor específico se utilizaron la técnicas de campo medio, ondas de espín y método de Monte Carlo (capítulo 4 y apéndice B). Mientras que los resultados obtenidos por el modelo de espines clásicos fueron utilizados para modelar la magnetostricción (capítulo 6). Únicamente el modelo de espines clásicos contiene todas las contribuciones a la energía descritas en este capítulo.

Capítulo 3

Técnicas Experimentales

“La ilusión no se come, -dijo ella. No se come, pero alimenta, -replicó el Coronel”

— El Coronel No Tiene Quien Le Escriba, Gabriel García Márquez, 1927-2014

Para comprender la física del magnetismo involucrada en los sistemas de $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$, se realizaron diferentes experimentos que permitieron cuantificar sus propiedades, tanto estructurales como magnéticas. Este capítulo tiene por objetivo describir las técnicas y equipamientos utilizados para obtener los resultados experimentales mostrados en esta tesis.

Este capítulo se encuentra dividido en cuatro secciones. La primera sección describe el método de flujo, proceso de sintetización que se utilizó para el crecimiento de los monocristales. La segunda sección describe las técnicas experimentales de caracterización denominadas primarias. Estas técnicas permiten verificar la estructura cristalina, la estequiometría y la transición magnética de los monocristales estudiados. Las técnicas descritas en esta sección son la espectrometría por dispersión de energía (EDS), la difracción de rayos X (DRX) y la susceptibilidad magnética.

La tercera sección de este capítulo describe la técnica experimental más importante utilizada durante este trabajo, la **Dilatometría** a través del método capacitivo. Esta técnica es la base de esta tesis ya que permitió obtener información sobre las propiedades magnetoelásticas de los compuestos estudiados. En esta sección se describe como la dilatometría se utilizó para realizar mediciones de expansión térmica y magnetos-tricción.

La cuarta y última sección de este capítulo implica la descripción de otras dos técnicas experimentales que permiten obtener información acerca de las propiedades termo-

dinámicas y de transporte de los monocristales. Estas técnicas son: La calorimetría y el transporte eléctrico. Los resultados obtenidos por estas técnicas complementan el estudio de los monocristales pertenecientes a la familia $RMIn_5$ ($R=Tierra\ Rara$, $M=Metal\ de\ Transición$ e $In=Indio$).

3.1. Crecimiento de monocristales

Esta tesis utilizó monocristales crecidos dentro del laboratorio de Bajas Temperaturas (CAB). La técnica que se empleó fue la técnica de auto-flujo (Figura 3.1)[103, 104]. En su preparación se inicia con las cantidades estequiométricas de los elementos de alta pureza. Sin embargo, uno de los elementos debe presentar mayor cantidad que los otros y servir como *solvente*. En las aleaciones de $RMIn_5$ quien hace el papel de este “solvente” es el Indio (In) por presentar la menor temperatura de fusión de todos: $T_f(In)=156.6^\circ C$, $T_f(Co)=1495^\circ C$, $T_f(Rh)=1963^\circ C$ y $T_f(Gd)=1312^\circ C$. El solvente, en este método, es conocido como “flujo” y en este caso particular, es llamado auto-flujo de Indio o simplemente flujo de Indio.

El proceso de crecimiento inicia calculando las proporciones a utilizar de cada uno de los elementos puros. En el caso de $RMIn_5$, la estequiometría buscada tiene la relación 1:1:5 (R:M:In) y el punto de partida es de la forma 1:1:X, con $X>5$. Al tener mayor cantidad de Indio y ser este elemento el que presente menor temperatura de fusión es posible bajo ciertas condiciones que los otros elementos diferentes al In se puedan mover en este flujo de Indio. Después de tener las proporciones a utilizar de los elementos puros, estos son cortados en pequeñas piezas y colocados en un crisol cerámico de alumina con tapón de lana de alúmina. Para el Gd y Co se utilizó una sierra de diamante para obtener los pequeños fragmentos, mientras que para el In y el Rh una hoja afilada fue suficiente.

Posteriormente, el crisol es ubicado dentro de una ampolla de cuarzo y esta es cerrada en atmósfera de Argón. La ampolla de cuarzo es llevada a una rampa de temperatura donde sucederán la homogeneización de la mezcla inicial y los procesos de nucleación y crecimiento. La homogeneización se realizó en un horno de altas temperaturas Carbolite 1700 (BLF17/3), el cual permite alcanzar temperaturas cercanas a la temperatura de fusión de la tierra rara y los metales de transición utilizados. Mientras, que los procesos de nucleación y crecimiento se llevaron a cabo en un horno mufla de Inder Modelo 272. Para favorecer la formación de monocristales con mayor tamaño se requiere que la temperatura descienda lentamente. El horno mufla utilizado permite disminuir lentamente la temperatura y controlarla con una precisión de $\pm 1^\circ C$.

El último paso del proceso de crecimiento, implica retirar el excedente de flujo (exceso de In). Antes de que la temperatura llegue al valor de la temperatura ambiente, el proceso es detenido a una temperatura mayor que la T_f del In . Posteriormente, la ampolla de cuarzo es volcada y colocada en una centrifugadora por un par de minutos. Esto permite que el excedente de In quede capturado en el algodón de alúmina. De ser necesario es posible retirar el In utilizando un ataque químico con agua regia.¹

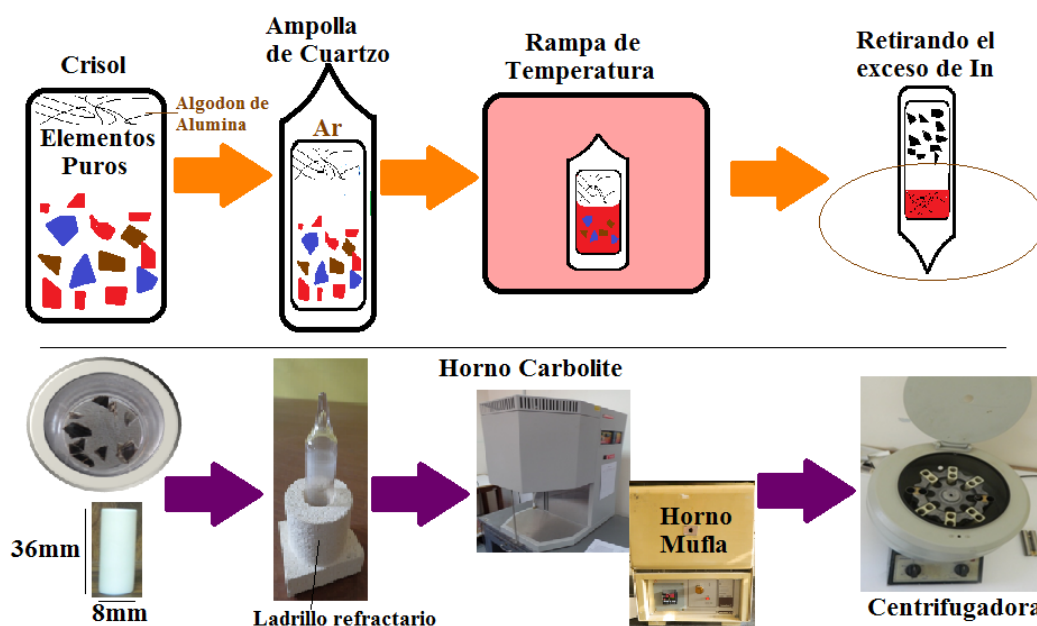


Figura 3.1: Pasos/equipos para el crecimiento de los monocristales de $RMIn_5$.

Cabe mencionar que durante el proceso de crecimiento de los monocristales, existen una importante cantidad de criterios a tener en cuenta. Los parámetros de los crecimientos exitosos para los diferentes monocristales $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$ son mostrados en el capítulo 4.

3.2. Caracterizaciones primarias

3.2.1. Espectrometría por dispersión de energía (EDS)

Esta técnica permitió la caracterización composicional de los monocristales obtenidos a través del método auto-flujo (sección 3.1). En esta tesis se utilizó para confirmar la estequiometría de los monocristales.

La espectrometría por dispersión de energía² de rayos X, EDS, permite relacionar la interacción entre los electrones incidentes (acelerados con altos potenciales) y los

¹Mezcla química de ácido clorhídrico (HCl) y ácido nítrico (HNO₃) en una proporción de 3:1.

²También llamada en algunos documentos como XEDS, EDX o XDS

electrones de la muestra [105]. Los rayos X emitidos por la muestra son medidos por un espectrómetro EDS EDAX9900 que se encuentra adaptado como accesorio a un microscopio electrónico de barrido (SEM). El equipo utilizado SEM es un Philips 515 ubicado en el laboratorio de Materiales (CAB), que funciona a un voltaje de 15KV. Este equipo permite un análisis topográfico superficial de los monocristales obtenidos con resoluciones entre 20Å y 50Å. De esta manera puede obtenerse información topográfica y composicional rápida, eficiente y simultáneamente de una misma área.

En el proceso el haz incidente de electrones puede excitar a un electrón que se encuentra en una capa interna de la muestra y puede lograr expulsarlo. Al quedar un hueco donde estaba el electrón, otro electrón de una capa externa llenará este espacio. Pero como las capas exteriores están en un estado de energía más alto, para que el electrón de la capa exterior se pueda mover a una capa interior se debe perder algo de energía, esta energía se libera en forma de rayos X. El equipo EDS analiza la cantidad de fotones de una dada energía que arriban al detector. Como cada elemento de la muestra emite fotones con energías que lo caracterizan, estas energías denominadas líneas características son comparadas e identificadas por la base de datos del equipo. En nuestro caso fue usual encontrar líneas características que identifican al Carbono y la Plata. El Carbono es debido al portamuestras utilizado, mientras que la plata es el adhesivo utilizado para fijar la muestra al portamuestra. Otras contribuciones como Cloro y Calcio también pueden aparecer y se atribuyen a contaminación en la muestra.

Como se mencionó al inicio la esta sección el equipo SEM también permite obtener fotografías de los monocristales. Esta imagen topográfica se obtiene a partir de los electrones liberados de la superficie de la muestra (conocidos como electrones secundarios). Estos electrones son capturados por un detector de centelleo que convierte la energía de los electrones a fotones. Un ensamble electrónico y su posterior procesamiento digital permite transformar estas señales de energía (fotones) a una fotografía en escala de grises que permite tener resoluciones del orden algunos nanómetros.

3.2.2. Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de Rayos X es una técnica que permite un análisis estructural de las muestras. En este trabajo se utilizó para confirmar el tipo de estructura cristalina y los parámetros de red de los monocristales obtenidos.

Esta técnica implica un proceso de radiación coherente que se origina por el choque de los fotones incidentes contra electrones firmemente ligados a los átomos. Dado que un material está formado por muchos átomos y cada uno de ellos es una fuente de radiación

coherente, pueden ocurrir fenómenos de interferencia entre los rayos dispersados por diferentes átomos. En ciertas direcciones espaciales estos rayos X dispersos por cada átomo se refuerzan mutuamente, produciendo interferencia constructiva de ondas. En otras direcciones en la cuales los diferentes rayos no se superponen en fase ocurrirá una mutua aniquilación de los mismos [106]. Se puede comprender este fenómeno, si se piensa que un cristal tiene un ordenamiento de átomos, los cuales están ubicados en planos paralelos separados una distancia d (Figura 3.2). Sobre este arreglo de átomos incide un frente de ondas monocromáticas de rayos X con longitud de onda λ . Los rayos incidentes llegan a la muestra con un ángulo θ y la diferencia de camino entre el haz reflejado en un plano y otro reflejado en el siguiente plano es $2d\sin\theta$. Para que ocurra una interferencia constructiva se debe cumplir que la diferencia de camino recorrido por los rayos procedentes de planos sucesivos sea un múltiplo entero n de la longitud de onda, este enunciado es conocido como la ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d\sin\theta. \quad (3.1)$$

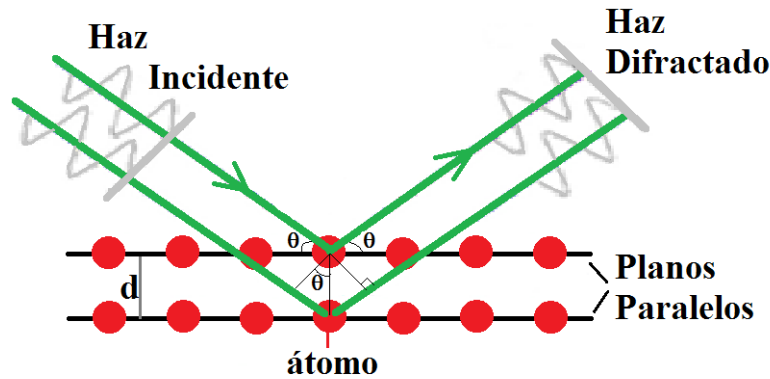


Figura 3.2: Ordenamiento de átomos en un cristal 2D con interferencia constructiva en el formalismo de Bragg

La medición de DRX, tiene como resultado un difractograma que es una gráfica donde se presenta la intensidad medida en función del ángulo de barrido 2θ . La simetría y los parámetros de red son definidos por las posiciones de los picos.

En este trabajo las mediciones se realizaron con un difractómetro Panalytical Empyrean ubicado en el Laboratorio de Materiales (CAB), con tensión del generador 40kV y corriente de 30 mA. La fuente de radiación es de Cobre con $K_{\alpha}(\text{Cu})$ 0.15417 nm, posee filtro de níquel y rendijas de dispersión y recepción de 0.5° . Los difratogramas se tomaron con pasos de 0.02° con tiempo de conteo entre 10-15 segundos por paso y barridos en el intervalo de 10° a 100° . El difractómetro utilizado posee un accesorio conocido como cuna de Euler, este mecanismo lo hace adecuado y sensible para el estudio de

monocristales. La cuna de Euler permite trabajar con muestras muy pequeñas ($\ll mg$) y rotarlas en los tres ejes cartesianos x , y y z . Además, es posible realizar mediciones tipo curva de hamacado. En estas mediciones se deja la muestra y el detector fijos, mientras la fuente de rayos X se mueve alrededor de algún pico de característico. El ancho de este pico es un buen indicador de la distorsión angular en una dada familia de planos, es decir, un buen indicador de la calidad de los monocristales.

3.2.3. Susceptibilidad magnética

Las mediciones de susceptibilidad magnética permitieron verificar la transición antiferromagnética de las muestras. Además, fueron la primera evidencia de la existencia de una anisotropía magnética.

Las mediciones de susceptibilidad magnética se realizaron en un magnetómetro MPMS (Magnetic Property Measurement System) [107]. Este equipo posee tres partes fundamentales: un sistema criogénico de flujo de Helio, un imán superconductor y un sistema de detección de señales de magnetización. El principio de operación del magnetómetro puede ser entendido en su forma más simple como un conversor de extrema sensibilidad de una variación de flujo magnético a una variación de corriente crítica que es detectada y medida. El sistema de detección de este proceso es un sensor SQUID (Superconducting Quantum Interference Device).

El funcionamiento del SQUID está basado en el efecto Josephson dc, donde se aplica y se mantiene una corriente de bias sobre el dispositivo, mientras la muestra realiza un movimiento vertical de a pasos a través del anillo que contiene dos junturas Josephson. En cada paso vertical el momento magnético de la muestra induce corrientes en las bobinas captoras. Las bobinas extremas son bobinadas con una sola vuelta en sentido horario y la del medio tiene dos vueltas bobinadas en sentido antihorario (configuración de segunda derivada). Este sistema hace que la medición sea casi insensible a derivas en el imán. Sin embargo, las corrientes resultantes se miden como caídas de voltaje, esto debido a que el sistema electrónico es mas sencillo para mediciones de tensión. El voltaje medido oscila por los cambios detectados en la fase entre las dos junturas Josephson y es proporcional a la magnetización de la muestra (figura 3.3 [107]).

El magnetómetro SQUID utilizado es el equipo comercial MPMS (Magnetic Property Measurement System) Modelo MPMS-5S ubicado en el laboratorio de Bajas Temperaturas (CAB). Posee dos termómetros que permiten el barrido de temperatura, el primero es de Germanio para bajas temperaturas desde 1.9K a 40K y el segundo para temperaturas desde 41K hasta 400K. El campo magnético es generado por un

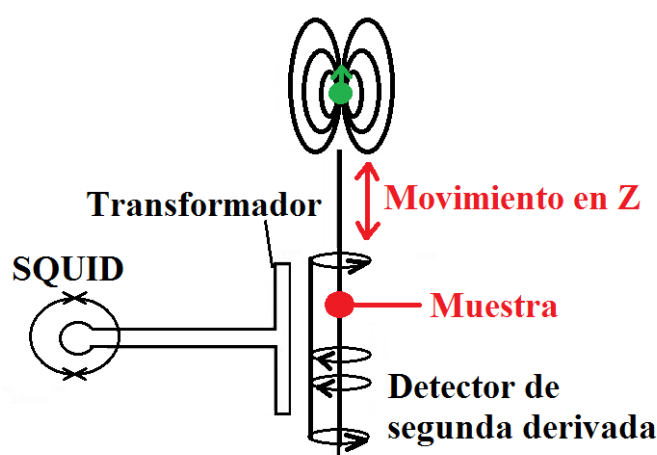


Figura 3.3: Esquema del magnetómetro SQUID.

imán superconductor de campo máximo 5T, que tiene una fuente de corriente de 45A.

Las mediciones de susceptibilidad magnética $\chi(T)$ se obtuvieron según la relación³ $\chi(T)=M/H$. Para el análisis final de la $\chi(T)$ obtenida fue necesario sustraer la contribución magnética generada por el portamuestra. Particularmente, los portamuestras utilizados en esta tesis se fabricaron dentro del laboratorio de Bajas Temperatura con un polímero comercial *Delrin*. Sin embargo, un problema que se presentó al utilizar estos portamuestras, se manifestó al trabajar con muestras muy pequeñas ($\ll mg$) en mediciones con campos magnéticos bajos y temperaturas bajas. En estas mediciones la señal del portamuestra opacaba la señal de la muestra.

3.3. Dilatometría

La dilatometría es una técnica que permite medir los cambios dimensionales en un sólido (contracción y dilatación). En esta tesis la dilatometría se usó para medir los cambios dimensionales en función de la temperatura conocida como *expansión térmica* y en función de un campo magnético conocida como *magnetostricción*.

Los cambios dimensionales que puede presentar un material sólido cuando es enfriado desde la temperatura ambiente a una temperatura cerca del cero absoluto pueden ser cambios muy pequeños del orden de 1 en 1000. La dilatometría es una técnica que posee alta sensibilidad y permite observar estos cambios. En este trabajo las mediciones de dilatometría se realizaron a través del método capacitivo.

³Esta $\chi(T)$ es una aproximación de la definición de susceptibilidad magnética $\chi=\lim_{H\rightarrow 0}(dM/dH)_T$ la cual es válida debido a la proporcionalidad lineal que existe entre M y H .

La dilatometría por el método capacitivo debe su nombre al capacitor de placas paralelas que posee. Una de las placas es una placa fija, mientras la otra, es una placa móvil. Cuando la longitud de la muestra (L) varía, la placa móvil se desplaza y modifica la distancia (D) entre las placas paralelas del capacitor. Este cambio se cuantifica como un cambio en la capacitancia C y satisface la relación:

$$C = \frac{\varepsilon A}{D} \quad (3.2)$$

donde ε es la permitividad del medio y A es el área de las placas del capacitor. Las mediciones durante esta tesis, se realizaron en vacío ($\varepsilon_0=8.85\text{pF/m}$) para evitar contribuciones espúreas a la capacitancia debido a la dependencia en temperatura de la permitividad ε del medio.

El dilatómetro está hecho de una celda de Cobre libre de oxígeno (*OHFC*) (figura 3.4 [108]). Este material posee pocos defectos y una alta conductividad térmica (Figura 3.5). Las ventajas de utilizar *OHFC*, radican que es un material que permite la minimización en los tiempos de equilibrio térmico y es un material al que se le conoce claramente la expansión térmica [109]. Esto permite la sustracción de su fondo cuando se realizan las mediciones.

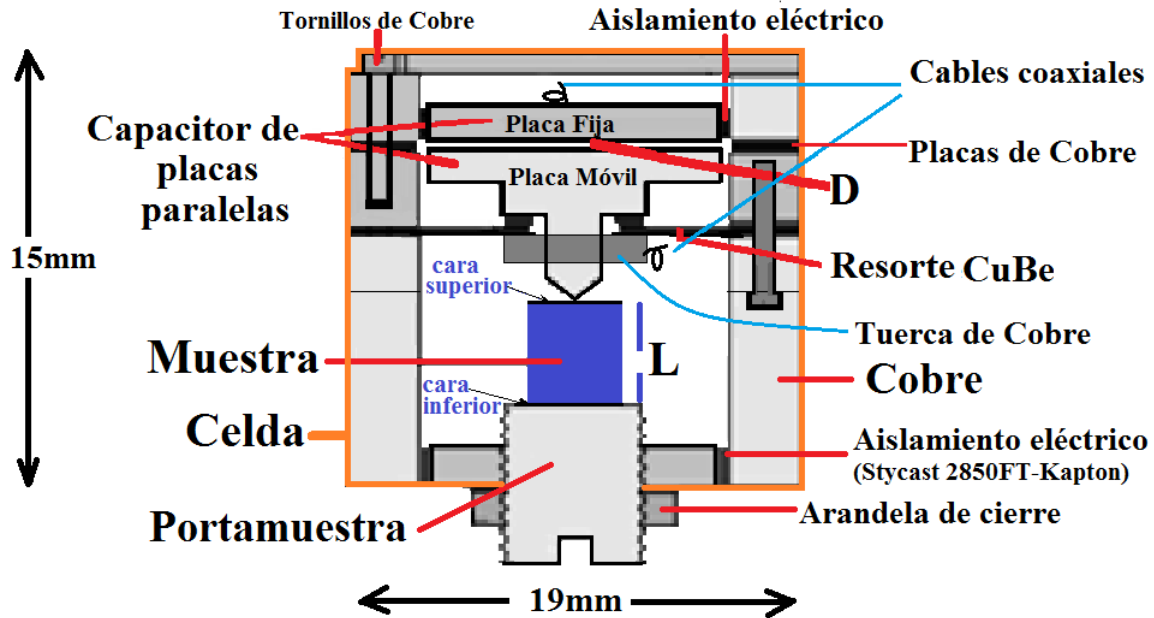


Figura 3.4: Esquema del dilatómetro capacitivo.

Experimentalmente, la medición en el dilatómetro se realiza para una longitud de interés (L) de la muestra. Esta longitud es la distancia entre las dos caras que hemos denominado como inferior y superior en la figura 3.4. La cara inferior de la muestra es adherida a un portamuestra de cobre y para fijarla se utilizó un barniz GE 7031,

el cual posee un buen acople térmico. Es necesario que esta superficie de la muestra esté totalmente lisa para evitar ruidos indeseados debido a las pequeñas vibraciones que se puedan generar. La base del portamuestra posee pasos pequeños que posibilitan ajustar con alta precisión la muestra en la celda y una arandela de cierre, la cual permite bloquear la base del portamuestra para evitar su movimiento. Por otra parte, la cara superior de la muestra hace contacto con la placa móvil del condensador, la cual posee una terminación en punta cónica con un área de $200\mu m$ de diámetro. Esta punta cónica evita pulir la cara superior de la muestra. Sin embargo, como la presión en la muestra se encuentra concentrada en un solo punto, la muestra es susceptible a grietas y a su rompimiento.

Para realizar una óptima lectura de la capacitancia en el dilatómetro se debe tener un excelente paralelismo entre las placas del condensador y conservar la condición denominada de fuerza cero. Se requiere entonces, un ensamble cuidadoso del dilatómetro. Para lo cual, se utiliza una base externa de Cobre, que permite acoplar las distintas piezas del dilatómetro de tal forma que todas las partes queden correctamente centradas y que las placas del condensador queden paralelas. Además, durante la medición se debe tener vacío entre las placas del condensador. Este vacío se realiza a través de tres pequeños huecos que posee el resorte de Cu-Be. Este resorte de $0.13mm$ de espesor está atornillado a la placa móvil del condensador entre dos laminas de Kapton de $25\mu m$. Por otra parte, la condición de la fuerza cero hace referencia a que no exista una fuerza aplicada a la placa móvil del condensador y para esto se requiere un proceso de calibración previo a las mediciones. Para el dilatómetro utilizado se tiene que en ausencia de la muestra, la capacitancia a fuerza cero es cercana a los $6pF$. Mientras que durante la medición, los valores que garantizan mediciones óptimas de la capacitancia son cercanos a los $10pF$ [108].

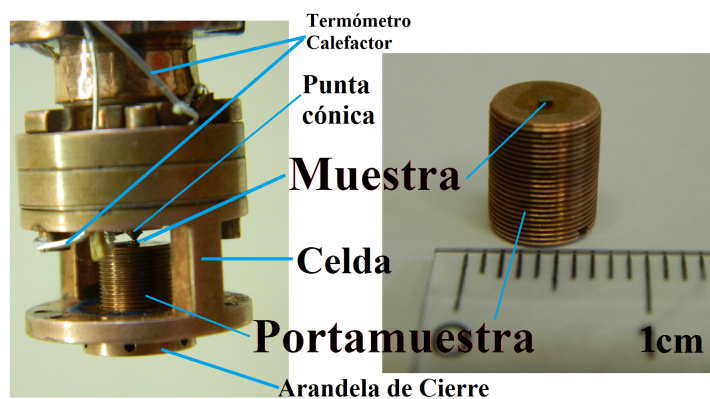


Figura 3.5: Fotografía del dilatómetro y su portamuestras

La adquisición de la capacitancia se obtiene a través de cables coaxiales los cuales son soldados a cada una de las placas de condensador. La medición de la capacitancia

cia se realiza con un capacímetro comercial Andeen-Hagerling (AH2700A), conocido como *Ultra-Precision Bridge Capacitance*. Este equipo permite medir capacitancias de hasta 10^{-7} pF, lo que para nuestro dilatometro se traduce en una resolución nominal $\Delta L = 0.003 \text{ \AA}$ [110].

En el equipo AH2700A la lectura de la capacitancia se realiza a través de un puente capacitivo⁴. El puente posee dos capacitancias, una de ellas es una capacitancia patrón C_R de silicio fundido calibrada por el fabricante y la otra es la capacitancia que se desea conocer C_x . Para medir cambios en la capacidad de unas pocas partes por millón el equipo emplea un circuito basado en un transformador de punto medio (figura 3.6 [110]). En este circuito el bobinado primario del transformador está conectado a un generador de frecuencia ω y el punto medio del bobinado secundario a un detector.

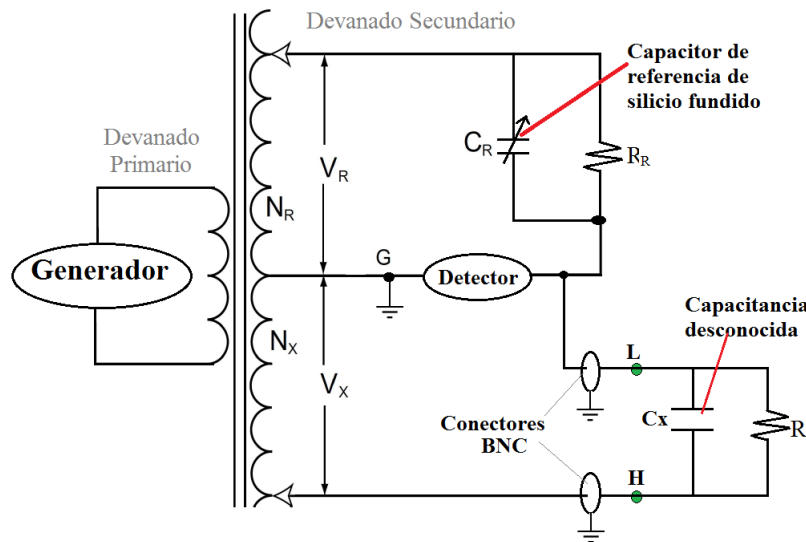


Figura 3.6: Circuito eléctrico del capacímetro comercial Andeen-Hagerling (AH2700A).

El puente capacitivo posee un microprocesador y es el responsable del balance requerido para encontrar el valor de C_x (ecuación 3.4)⁵. El microprocesador también es el encargado de mostrar el valor de capacitancia C_x en la pantalla del equipo y permite su adquisición a través de la interfaz GPIB IEEE-488. Cuando el puente de capacitores se encuentra balanceado la caída de tensión es nula y se satisfacen las relaciones:

$$\frac{V_R}{j\omega C_R} = \frac{V_x}{j\omega C_x} \quad (3.3)$$

⁴Llamado así por analogía al circuito eléctrico puente Wheastone, el cual permite medir resistencias en forma muy precisa.

⁵De forma análoga el microprocesador del AH2700A también realiza un balance resistivo donde la R_R es una resistencia conocida y R_x una desconocida (Figura 3.6)

$$\frac{C_x}{C_R} = \frac{V_x}{V_R} = \frac{N_x}{N_R} \quad (3.4)$$

donde N_x y N_R , son el número de vueltas de los devanados secundarios en cada rama del devanado secundario del transformador (figura 3.6).

Mediciones de capacitancias tan pequeñas exigen que todo el equipo de medición, incluido cables, estén bien protegidos contra el ruido externo. Incluso someter el cable a tensiones puede generar pequeñas vibraciones mecánicas que pueden producir señales de voltaje significativas y afectar el balance de la ecuación 3.4. Sin embargo, estos problemas son solucionados por el puente capacitivo empleando un cableado blindado que permite que la capacitancia a medir no sea opacada por la capacitancia de los cables, utilizando una configuración conocida como medición a tres terminales (figura 3.7 [110]). En esta configuración los terminales H y L representan los centros de los conectores BNC en el panel AH2700A y las tierras correspondientes están conectadas entre sí y a la carcasa del capacitor. En esta configuración los cambios de capacidad respecto a tierra de C_{HG} y C_{LG} no afectan la capacidad que se desea medir C_x , la que sólo es determinada por su geometría interna o por sus propiedades dieléctricas [111].

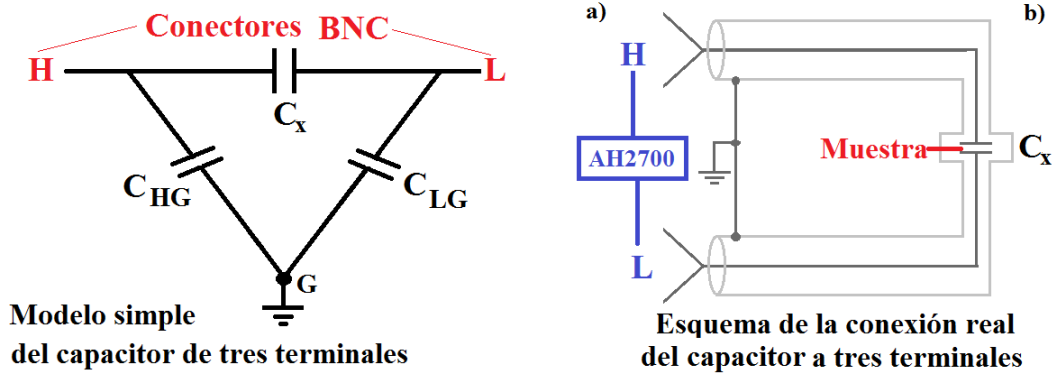


Figura 3.7: Conexión a tres terminales a) Circuito eléctrico b) Esquema de conexión real.

Para realizar las mediciones de expansión térmica y magnetostricción, el dilatómetro utilizado es instalado al final de una lanza, la cual es ubicada dentro de un crióstato OXFORD Instrument (Figura 3.8 [112]). Este crióstato tiene dos termos, uno de Nitrógeno y uno de Helio. Dentro del termo de He se encuentra un imán superconductor y el VTI (Variable Temperature Insert). El imán superconductor está fabricado con una aleación de Nb_3Sn con $T_c=18K$ y tiene un campo máximo de $18T$. Este imán tiene una zona de trabajo de $\sim 1cm^3$, en la cual está garantizada la homogeneidad del campo magnético con una precisión de $10^{-4}T$ [112]. El VTI por su parte, es una estructura cilíndrica donde es ubicada la lanza con el dilatómetro. Esta estructura cuenta con un sistema de flujo de He que permite realizar mediciones a bajas temperaturas

(hasta $T \sim 1.8\text{K}$). El He entra por una válvula de aguja regulable situada en su parte inferior impulsado por una diferencia de presión. Junto a la válvula de aguja existe un calefactor y un termómetro, los cuales pueden ser controlados desde el panel frontal del equipo OXFORD. Al variar la apertura de la válvula y el bombeo de He (realizado con una bomba mecánica externa), se puede controlar la temperatura del VTI.

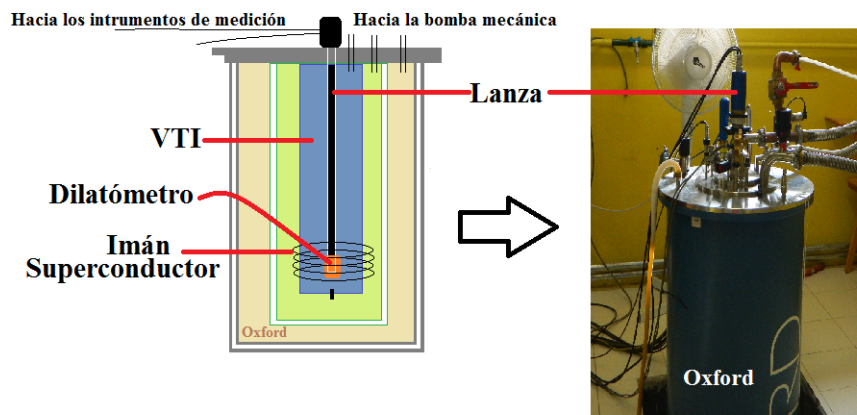


Figura 3.8: Esquema simplificado y fotografía del criostato Oxford

No obstante, para la mayoría de las mediciones realizadas con el dilatómetro, la temperatura se midió directamente desde la muestra y no desde el VTI. Esto se debe a que en la celda del dilatómetro existen un termómetro Cernox y un calefactor. De esta manera, la temperatura en la muestra es controlada y adquirida a través de un equipo de alta precisión, un controlador de temperatura *Conductus LTC-21* [113] (figura 3.9). Este equipo permite regular la temperatura hasta en $\sim 10^{-3}\text{K}$ debido a que cuenta con sistema electrónico con controladores PID.

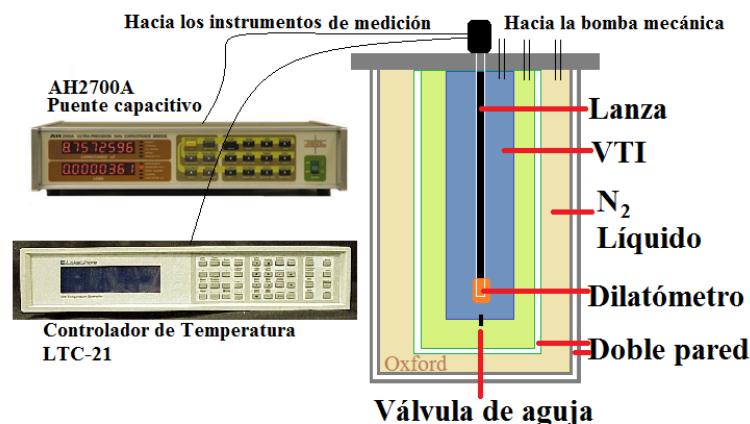


Figura 3.9: Esquema simplificado de la medición de temperatura utilizando el controlador Conductus LTC-21

3.3.1. Expansión térmica

La expansión térmica es el aumento de la distancia media de separación entre los átomos debido al aumento de la temperatura. Desde el punto de vista atómico, este fenómeno se entiende mejor, al observar la curva de energía potencial en función de la separación interatómica r para un material sólido (Figura 3.10 [114]).

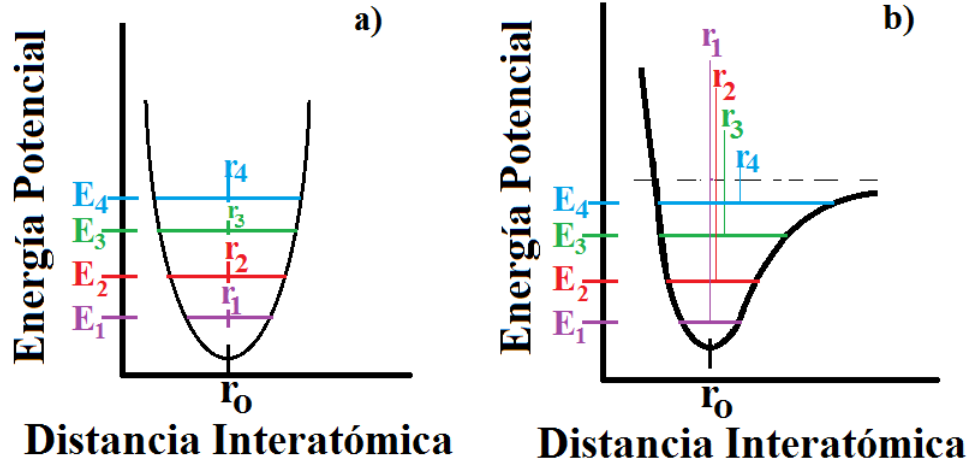


Figura 3.10: Energía potencial en función de la distancia interatómica a) Curva simétrica b) Curva asimétrica.

La curva de la energía potencial tiene forma de pozo y en equilibrio ($T=0K$) la distancia interatómica (r_0) corresponde al mínimo del pozo de potencial. Al aumentar la temperatura desde T_1 hasta T_i ($i = 1, 2, 3..$) aumenta la energía vibracional desde E_1 hasta E_i (Figura 3.10a). Si la curva de energía potencial fuera simétrica, no existiría un cambio neto en la separación interatómica ($r_1=r_i$) y, en consecuencia, no existiría expansión térmica (Figura 3.10a). Sin embargo, la expansión térmica se debe realmente a la asimetría de la curva de la energía potencial (Figura 3.10b). Si se aumenta la temperatura en el material sólido se incrementa la energía vibracional y la posición media con respecto al ancho del pozo también aumenta [114].

El coeficiente de expansión térmica lineal α_L mide el cambio relativo de longitud que se produce cuando un cuerpo sólido cambia de temperatura y se define como:

$$\alpha_L(T) = \frac{1}{L(T)} \left(\frac{dL(T)}{dT} \right)_p \quad (3.5)$$

El cambio total en la longitud de la muestra $L(T)$ entre dos temperaturas (T_1 y T_2) es una función del coeficiente de expansión térmica, las temperaturas y la longitud inicial $L(T_1)$ [115]. Se obtiene:

$$\int_{T_1}^{T_2} \alpha_L(T) dt = \ln \left[\frac{L(T_2)}{L(T_1)} \right] \quad (3.6)$$

$$L(T_2) = L(T_1) \exp \left[\int_{T_1}^{T_2} \alpha_L(T) dt \right] \quad (3.7)$$

Sí el coeficiente de expansión térmica es una función suave de la temperatura se puede aproximar la ecuación 3.7 como:

$$L(T_2) \cong L(T_1)[1 + \alpha_L \cdot (T_2 - T_1)] \quad (3.8)$$

De acuerdo con este enunciado, la expansión térmica lineal se define como:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \alpha_L \Delta T \quad (3.9)$$

Experimentalmente, la medición del coeficiente α_L requiere dos fases. En una primera fase se realiza la medición del dilatómetro sin muestra (efecto celda), la cual será la contribución del fondo de la medición. En la segunda fase se realiza la medición con la muestra, pero como esta medición incluye el fondo, éste último debe ser sustraído. Considerando estas contribuciones la expansión térmica lineal toma la forma:

$$\alpha_L(T) = \frac{1}{L(T)} \frac{dL}{dT} = \frac{1}{L(T)} \frac{[D_s - D_c]}{dT} + \alpha_{cu} \left[1 + \frac{[D_s - D_c]}{L(T)} \right] \quad (3.10)$$

donde D_s y D_c son las distancias entre los planos paralelos del capacitor sin y con muestra respectivamente, y α_{cu} es la expansión térmica del cobre.

Como se conoce que la diferencia $(D_s - D_c)$ es sólo de μm , se desprecia el término $(D_s - D_c)/L(T)$ de la ecuación 3.11. En esta ecuación también se cumple la relación $dL = -dD$, debido a que la longitud L de la muestra varía con la distancia entre placas del condensador D . Estas consideraciones permiten aproximar la expansión térmica lineal a:

$$\alpha_L(T) = \frac{1}{L(T)} \frac{dL}{dT} = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT} \Big|_{celda+muestra} - \frac{1}{L_0} \frac{dL}{dT} \Big|_{celda} + \alpha_{cu} \quad (3.11)$$

La ecuación 3.11 es la utilizada en las mediciones de esta tesis. El primer término del lado derecho de esta ecuación representa la medición experimental de la muestra instalada en el dilatómetro. El segundo término es conocido como efecto celda y hace referencia al fondo involucrado en la medición (medición sin muestra). El último término es la expansión térmica debida al cobre (OFHC), la cual es bien conocida en la literatura[109].

3.3.2. Magnetostricción

La magnetostricción permite medir los cambios dimensionales de un material magnético inducido por un cambio en su estado magnético y suele ser definida como $\Delta L/L$, variación de la longitud de la muestra ΔL con respecto a la longitud inicial L [116]. La magnetostricción es el resultado de la relación entre las interacciones magnéticas y la red. Usualmente se le clasifica en magnetostricción espontánea y forzada.

La magnetostricción espontánea hace referencia a cuando la deformación ΔL es causada solamente por las interacciones magnéticas en ausencia de campo magnético. Mientras que sí la deformación se induce por un campo magnético externo se le denomina magnetostricción forzada.

Experimentalmente existen varias técnicas que permiten la medición de la magnetostricción, no obstante en esta tesis las mediciones de magnetostricción se realizaron a través del dilátometro capacitivo⁶ (sección 3.3) [108]. La principal ventaja de la técnica por el método capacitivo es que permite detectar cambios de longitud muy pequeños de hasta $\Delta L=10^{-3}\text{\AA}$. Otras técnicas comunes⁷ para medir la magnetostricción son la difracción de rayos X y neutrones, la extensimetría⁸ y la interferometría⁹. Al realizar una comparación entre estas técnicas es posible observar que la técnica de dilatometría por el método capacitivo es la técnica que presenta mayor sensibilidad (tabla 3.1 [43]).

<i>Técnica</i>	$\Delta L/L$	Parámetros externos (T, B)
Método capacitivo	10^{-9}	0.01-1000K, 0-40T
Difracción de rayos X	10^{-4}	1.5-2000K, 0-7T
Difracción de neutrones	10^{-5}	0.01-600K, 0-15T
Extensimetría	10^{-7}	1.5-700K, 0-30T
Interferometría	10^{-8}	4-2000K, 0T

Tabla 3.1: Comparación entre diferentes técnicas utilizadas para realizar mediciones de magnetostricción.

⁶En las mediciones de magnetostricción se puede despreciar el efecto celda (fondo). Debido a que la magnetostricción del material de la celda (OFHC) es prácticamente cero [109].

⁷Técnicas no convencionales para la medición de la magnetostricción son: Dilatómetro de fibra óptica, Rotación de la imanación en pequeño ángulo, microscopio de efecto túnel entre otras [117].

⁸La medición se realiza a través de una galga extensiométrica. En su explicación más simple es un hilo metálico que se pega a la muestra. La deformación en la muestra se relacionará con la variación de la resistencia en el hilo. Su mayor desventaja ocurre al realizar mediciones con campo magnético debido al efecto de magnetoresistencia que puede existir en las galgas [43].

⁹Es un método óptico donde la deformación de la muestra se determina por el cambio en el patrón de interferencia. Esta técnica presenta varias desventajas. I) la preparación de las muestras es complicada, porque la superficie de la muestra debe reflejar la luz o hay que pegar adecuadamente espejos sobre la muestra. II) No es posible aplicar campos magnéticos debido a que se generan otros efectos magnetoópticos que opacan el efecto magnetostrictivo, III) El equipamiento que se utiliza experimentalmente es muy costoso.

De las técnicas presentes en la tabla 3.1 sólo los métodos por difracción de rayos X y por neutrones permiten realizar mediciones microscópicas. Estas técnicas presentan la ventaja de medir directamente los cambios en la celda unidad. En contraste, los métodos restantes: Dilatometría, Extensimetría e interferometría realizan mediciones macroscópicas, esto implica que las mediciones se efectúan sobre la muestra total (bulk) y los resultados pueden estar influenciados por defectos de granos, microtensiones e impurezas.

Las mediciones realizadas en este trabajo con campo magnético aplicado utilizaron el crióstato Oxford (sección 3.3). Este campo magnético siempre estuvo a lo largo del eje z (setup de fábrica). Sin embargo, como existen efectos de anisotropía magnética en los monocristales estudiados se hace necesario aplicarlo a lo largo de diferentes ejes cristalinos. Cuando el campo magnético se aplica paralelo a la longitud que se desea medir se le conoce como magnetostricción longitudinal mientras, que en las mediciones donde el campo magnético esta perpendicular a la longitud de interés se le conoce como magnetostricción transversal. Para la correcta identificación de los ejes cristalinos en las muestras, se realizaron mediciones de difracción de rayos X.

3.4. Otras Técnicas

3.4.1. Calorimetría

La técnica de calorimetría se utilizó para obtener las mediciones de calor específico a presión constante C_p y permitieron observar las transiciones de segundo orden presentes en los sistemas $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$. En el presente trabajo se utilizaron la técnica de relajación y la técnica por modulación de baño térmico (técnica AC).

Generalmente, las mediciones de $C_p(T)$ emplean técnicas calorimétricas adiabáticas conocidas como “técnicas de pulsos de calor”. Deben su nombre a que se aplica un pulso de calor ΔQ a una muestra de masa m , mientras un sensor de temperatura registra la variación ΔT en la muestra [118]. Esto permite calcular el calor específico desde su definición ¹⁰:

$$C_p(T) = \frac{1}{m} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (3.12)$$

Las técnicas adiabáticas presentan principalmente dos desventajas. La primera de ellas radica en conseguir una aislación térmica óptima de la muestra y la segunda se

¹⁰De no especificarse se entenderá que se esta hablando de calor específico a presión constante, debido a las dificultades experimentales para realizar mediciones a volumen constante

presenta cuando la muestra tiene masa muy pequeña ($\leq \text{mg}$), ya que las pérdidas de calor por conducción y radiación son comparables a ΔQ . Estas desventajas hacen necesario recurrir a técnicas no adiabáticas o “semiadiabáticas”.

Los monocristales utilizados en esta tesis poseen masas muy pequeñas (cientos de microgramos). Por esto la mayor parte de las mediciones de calor específico se realizaron con un microcalorímetro de membrana ubicado en el laboratorio de Bajas Temperaturas (CAB)[119].

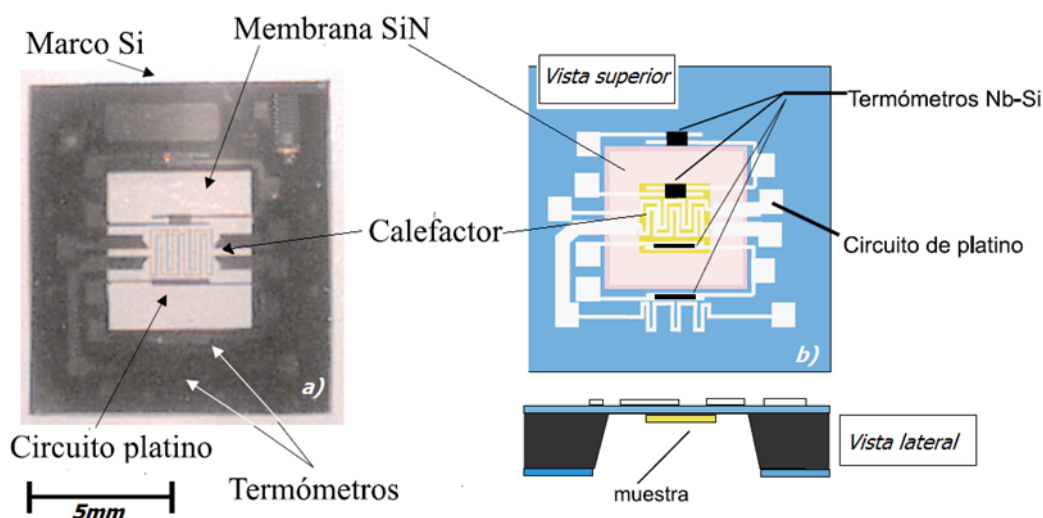


Figura 3.11: Esquema del microcalorímetro de membrana.

El microcalorímetro consta de una membrana fabricada de Nitruro de silicio con dimensiones laterales $5 \times 5 \text{ mm}^2$ y espesores entre $0.2 \mu\text{m}$ hasta $1.5 \mu\text{m}$ (figura 3.11 [119]). En la parte superior de esta membrana se imprimen circuitos que corresponden al calefactor y los termómetros. Para temperaturas altas se usa una resistencia de *Pt* mientras que para temperaturas bajas se usan dos resistencias de *NbSi*. Sobre la parte inferior de la membrana se deposita una fina capa de *Pt* u *Au* con el objeto de termalizar todos los componentes de la membrana [119]. La muestra es colocada en esta capa con un poco de Apiezon N. Las mediciones de calor específico incluyen tanto la contribución de la muestra, como la contribución de la adenda (Apiezon N), lo que hace necesario su substracción durante el análisis de los resultados. Este microcalorímetro realiza mediciones de calor específico empleando la técnica de relajación y la técnica AC.

La técnica de relajación implica estudiar la evolución de la temperatura antes y después de un pulso de calor. Este cambio de temperatura ΔT es debido al intercambio de calor no deseado entre la muestra y su entorno. Experimentalmente, la muestra es colocada en una plataforma y acoplada a un baño térmico a través de una resistencia

térmica. Un calefactor que está unido a la plataforma aplica una potencia constante P y la evolución temporal de la temperatura puede ser estudiada en analogía a un circuito eléctrico RC (Resistencia-Capacitancia)(figura 3.12).

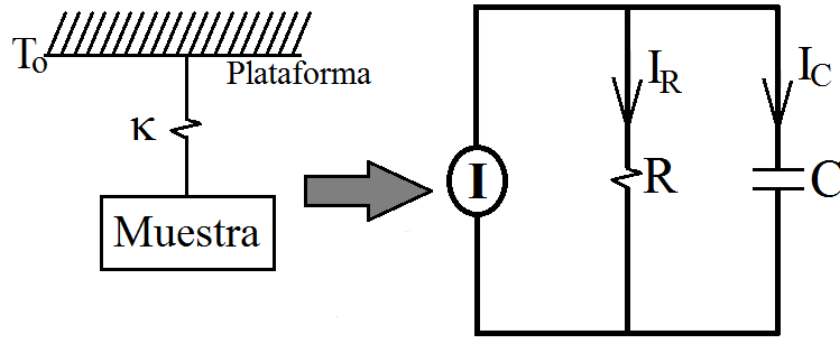


Figura 3.12: a)Esquema de la técnica de relajación para la medición del calor específico y b)analogía de la técnica con un circuito eléctrico.

La solución del circuito equivalente de la Figura 3.12 es:

$$V(t) = V_0(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (3.13)$$

donde $\tau=RC$ es un tiempo de relajación e indica el tiempo que tarda el condensador en descargarse. De acuerdo a la analogía utilizada, la evolución temporal de T queda de la forma:

$$T(t) = \Delta T(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) + T_0 \quad (3.14)$$

Donde T_0 es la temperatura inicial del baño térmico. $\tau=RC$ es el tiempo de relajación de la muestra con su entorno esta definida como $\tau=C/\kappa$. La figura 3.13 muestra el pulso de potencia y la lectura de temperatura correspondiente a este pulso de calor. El valor de τ se obtiene en base a la pendiente de un ajuste lineal de la curva de relajación en un gráfico semilogarítmico [119].

La capacidad calorífica total del sistema se calcula como:

$$C_T = \frac{\tau P}{\Delta T} = \kappa \tau \quad (3.15)$$

La técnica AC [120] por su parte utilizó una rampa oscilante de calor. Este cambio implica un manejo de los datos obtenidos a través de los fasores del sistema, combinados por su magnitud y fase. En su forma más sencilla la capacidad calorífica se calcula como:

$$C = \frac{P_{AC}}{\omega \Delta T} \quad (3.16)$$

donde P_{AC} es la potencia aplicada a una frecuencia ω .

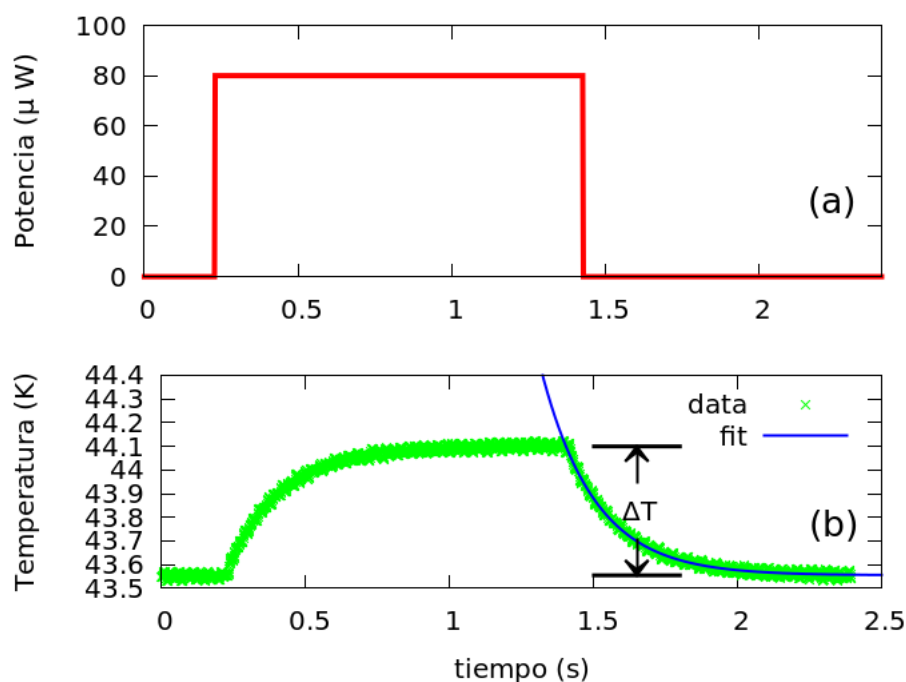


Figura 3.13: a) Pulso de potencia vs tiempo. b) Evolución de la temperatura vs tiempo.

Un problema difícil de detectar y corregir con la técnica AC se da cuando se tienen muestras de conductancia térmica baja que generan efectos de relajación interna en la temperatura. Sin embargo, la mayor desventaja de esta técnica es la dificultad de tener valores absolutos de la capacidad térmica de forma precisa. Para solucionar este problema la medición de calor específico se realizó primero a través del método de relajación para obtener los valores absolutos y confiables. Posteriormente se comparaban con los resultados de la técnica AC y se obtenían los factores de escala adecuados.

Algunas mediciones de calor específico realizadas con la técnica de relajación se hicieron con un calorímetro de relajación comercial instalado en un PPMS (Physical Properties Measurement System) ubicado en la Universidad de Campinas (Brasil).

3.4.2. Método de cuatro puntas

La técnica empleada para la medición de la resistencia eléctrica R es el método de cuatro puntas (Figura 3.14). Este método es utilizado en muestras pequeñas de tal manera que R no se vea afectada por los efectos de los potenciales de contacto o la resistencia finita de los cables. En su montaje experimental se colocan cuatro contactos dispuestos linealmente sobre la muestra. Durante la medición una corriente eléctrica pasa a través de los contactos más externos por la muestra (terminales 1 y 4 de la

Figura 3.14), mientras se esta midiendo con los contactos internos la caída de potencial (terminales 2 y 3 de la Figura 3.14).

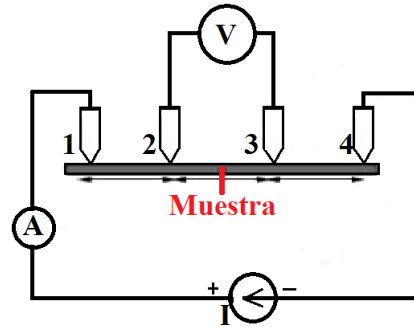


Figura 3.14: Método utilizado para la medición de la resistencia eléctrica

Se calcula la resistencia R a través de la ley de Ohm $V=IR$ (V =Voltaje, I =Corriente) y posteriormente se determina la resistividad eléctrica por su definición:

$$\rho(T) = \frac{A_s}{l_s} R(T) \quad (3.17)$$

donde A_s y l_s son el área y la longitud de la muestra, respectivamente.

La magnetorresistencia está asociada a la capacidad de un sistema de cambiar su resistividad eléctrica cuando se le aplica un campo magnético [121]. Las mediciones a campo magnético cero se realizaron con un crio-generador. Mientras que las mediciones con campo magnético se realizaron en el crióstato Oxford descrito en la sección 3.3.

La muestra se coloca sobre un portamuestra de zafiro el cual tiene una conductancia eléctrica baja y permite buena conductividad térmica. Se soldaron a la muestra con pintura de plata alambre de Oro entre $10\text{-}50\mu\text{m}$ de diámetro, en algunos casos la soldadura se realizó con Epotek H20E (curados 4 horas a 100°C). Las resistencias eléctricas de estos contactos fueron inferiores al ohm para evitar que la muestra se caliente mientras pasa la corriente. Las fuentes de corriente utilizadas fueron Keithley 220 y 224 y los nanovoltímetros empleados fueron Keithley 181 y 182 [122] [123]. Posteriormente el portamuestra se adhiere a un rotador con grasa de vacío (Figura 3.15). Este rotador permite realizar mediciones con diferentes direcciones del campo aplicado.

Este rotador se ubica en una lanza de medición para ser instalado en el crióstato Oxford [112]. El rotador es un accesorio que como su nombre lo indica permite rotar la muestra mediante un motor paso a paso. La configuración experimental permite medir, en simultáneo, dos muestras independientes con cuatro contactos cada una. El controlador ITC-503 que hace parte del crióstato Oxford es utilizado para generar/controlar

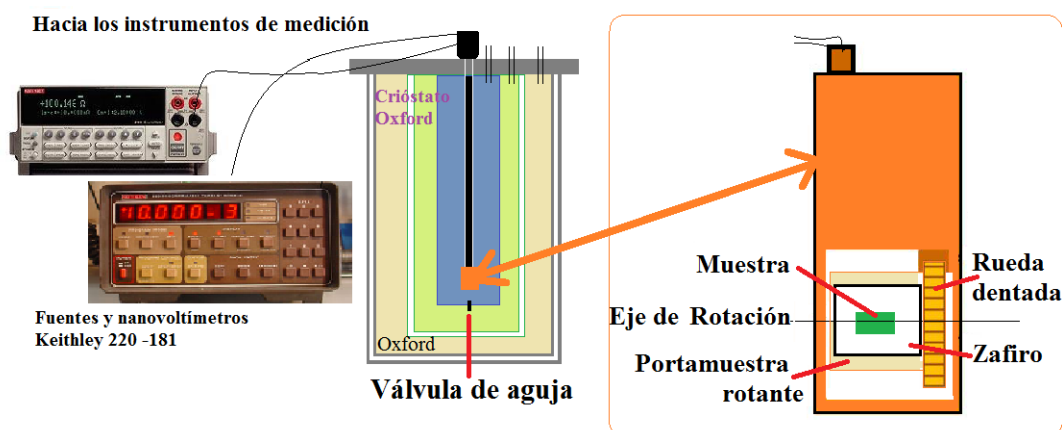


Figura 3.15: Esquema del rotador y ensamble utilizado en las mediciones de Magnetorresistencia

las rampas de temperatura o para realizar mediciones a temperatura fija.

Los resultados obtenidos para la resistividad eléctrica $\rho(T)$ en función de la temperatura y el campo magnético permitieron observar la temperatura de transición de los monocristales estudiados [124].

3.5. Resumen

Este capítulo describe de forma general las técnicas empleadas durante esta tesis.

- Crecimiento de los monocristales a través del método de auto-flujo.
- Caracterización estructural y química, a través de la difracción de rayos X (DRX) y de la espectrometría por Dispersión de Energía (EDS). Permiten verificar la estructura cristalina y la estequiometría de los monocristales (capítulo 4).
- Caracterización magnética utilizando un magnetómetro MPMS (Magnetic Property Measurement System). Esta técnica proporciona información sobre la temperatura de transición y el tipo de ordenamiento magnético presente en los sistemas de estudio (capítulo 4).
- Dilatometría: Es la técnica empleada para realizar los experimentos más relevantes de esta tesis. Nos permite realizar las mediciones de expansión térmica y de magnetostricción con alta precisión. Sus resultados son mostrados en los capítulos 4 y 5, mientras, su modelo teórico propuesto en el capítulo 6.
- Calor específico: Estas mediciones permiten visualizar claramente las transiciones de segundo orden que presentan los diferentes sistemas estudiados (capítulo 4).

Su modelamiento empleando la técnica de Quantum Monte Carlo (QMC), permitió obtener información microscópica de los sistemas $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$.

Capítulo 4

Resultados I: Conociendo a los monocristales

“Siento que la conozco menos cuanto más la conozco. ”

— Del Amor y Otros Demonios, Gabriel García Márquez,
1927-2014

En este capítulo se mostrarán los primeros resultados obtenidos en los monocristales de $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$. La primera sección detalla los parámetros de crecimiento utilizados para obtener estos monocristales. Se incluyen en esta sección algunas modificaciones en los parámetros de crecimiento para obtener monocristales de $TbCoIn_5$. La segunda sección verifica la calidad de los monocristales y la estructura cristalina a través de la caracterización composicional y estructural. Las siguientes secciones muestran diferentes caracterizaciones realizadas en los sistemas $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$. Las mediciones realizadas permitieron observar el orden tipo antiferromagnético, las temperaturas de transición, las temperaturas Curie-Weiss entre otros parámetros. En la parte final del capítulo se incluyen las simulaciones realizadas utilizando la técnica Quantum Monte Carlo (QMC) para la susceptibilidad magnética y el calor específico.

4.1. Parámetros de crecimiento

Los monocristales de $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$ fueron crecidos por la técnica de autotlujo de Indio descrita en el capítulo 3. Los diagramas de temperatura utilizados durante los diferentes procesos de crecimiento de los monocristales son mostrados en la figura 4.1.

Las purezas utilizadas para los diferentes elementos base fueron: Gd (lingote) 99.9 %, Rh (alambre) 99.97 %, Co (lingote) 99.997 % e In (lingote) 99.9999 %. Para el creci-

miento de los monocristales de $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$, la mezcla inicial fueron 6g con proporción de $Gd:Co,Rh:In=1:1:20$. El crisol utilizado para estos crecimientos es de forma cilíndrica con dimensiones: 8mm de diámetro×36mm de altura. Los monocristales formados para el $GdCoIn_5$ y el $GdRhIn_5$ tienen tamaños promedios de $a \times b \times c=1mm \times 0.8mm \times 0.2mm$ y $1.2mm \times 1mm \times 0.3mm$, respectivamente.

Durante esta tesis fue posible realizar el crecimiento de monocristales de $TbCoIn_5$, el cual es un sistema que pertenece a la familia $RMIn_5$. La obtención de estos monocristales por el método de autoflujo de Indio presentó mayor dificultad que los sistemas a base de Gd . Razón por la cual, durante su síntesis se hizo necesario realizar modificaciones en la rutina utilizada en el método de autoflujo. Estas variaciones incluyeron aumentar el diámetro de los crisoles, cambiar las relaciones iniciales estequiométricas y modificar las rampas de temperatura.

Los primeros intentos de crecimientos fallidos incluyeron un procedimiento muy similar al utilizado en el crecimiento de los monocristales¹ de $GdCoIn_5$. En estos primeros intentos la mayoría de muestras obtenidas hacían parte de los sistemas $TbIn_3$ y $CoIn_3$. Con estos resultados el primer cambio que se planteó consistió en modificar la rampa de temperatura. A pesar de este cambio los cristales obtenidos con esta modificación fueron policristales² de $TbCoIn_5$. Posteriormente se realizaron cambios en el tamaño del crisol utilizado³ (figura 4.1). Este nuevo crisol es también de forma cilíndrica, pero tiene 14mm de diámetro por 26mm de altura. La mezcla inicial utilizada fue de 8g. La utilización de este crisol permitió obtener monocristales de $TbCoIn_5$ sin embargo, con mucho exceso de In⁴. Esto motivo a realizar una última modificación: cambiar las relaciones iniciales de $Tb:Co:In$ en vez de utilizar la relación $1:1:20$ y después de algunos intentos fallidos los mejores resultados se obtuvieron con la relación $1:1:13$. Los tamaños promedios de los monocristales obtenidos los fueron: $0.8mm \times 0.5mm \times 0.2mm$. La tabla 4.1 muestra algunos parámetros que se modificaron para la obtención de los sistemas de $TbCoIn_5$.

¹Se debe considerar que el Tb utilizado se encontraba en lingote con una pureza 99.997 % y que la temperatura de fusión del Tb es $T_f(Tb)=1356^\circ$ la cual es mayor que la del Gd ($T_f(Gd)=1312^\circ$).

²Al realizar DRX se observaba como existía una superposición de picos de las diferentes familias del sistema tetragonal.

³Estos crisoles se construyeron en las instalaciones del CAB, en el taller de cerámica industrial. La incorporación de estos nuevos crisoles en el proceso de crecimiento implicó construir nuevos tubos para la centrifugadora, nuevos soportes a base de ladrillos refractarios y nuevas ampollas de cuarzo. El maquinado de estos elementos fue realizado por los técnicos del Lab. de Bajas de Temperaturas y los técnicos del taller de vidrioplastía

⁴En algunos casos el In se pudo remover usando un ataque químico con agua regia. En otros casos sin embargo, el ataque químico no fue factible, un análisis EDS indicó que el porcentaje atómico del In era hasta un 5-6 % por encima del valor deseado.

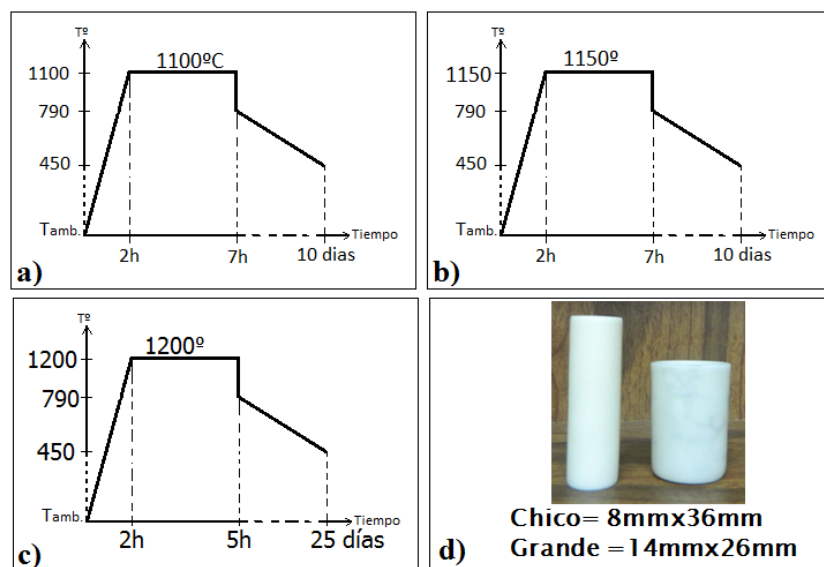


Figura 4.1: Rampas de temperaturas utilizadas para el crecimiento de los monocristales: a) $GdCoIn_5$, b) $GdRhIn_5$, c) $TbCoIn_5$ y d) crisoles utilizados durante los crecimientos.

Monocristal	Tipo de Crisol	T° máx.	Tiempo de nucleación	Esteq. inicial $R:M:In$
$GdCoIn_5$	Chico	1100	10 días	1:1:20
$GdRhIn_5$	Chico	1150	10 días	1:1:20
$TbCoIn_5$	Grande	1200	25 días	1:1:13

Tabla 4.1: Comparación entre algunos parámetros de crecimiento para los monocristales de $GdCoIn_5$, $GdRhIn_5$ y $TbCoIn_5$.

4.2. Caracterización composicional y estructural

La utilización del SEM⁵ permitió obtener fotografías de los monocristales (figura 4.2). De ellas se puede visualizar que, físicamente, los monocristales crecidos de la familia $RMIIn_5$ presentan una forma tipo rectangular (tipo ladrillo).

Los espectros de energía obtenidos a través del análisis por EDS son mostrados en la figura 4.2. En algunos espectros se observaron líneas características de elementos como el Al y Si , que corresponden a residuos de la ampolla de cuarzo utilizada. También algunos espectros mostraron líneas características de elementos como el C y O , que coinciden con los elementos del portamuestra empleado. Estas impurezas⁶ fueron removidas de los monocristales al limpiarlos en el ultrasonido con acetona por un par de minutos.

⁵Microscopio electrónico de barrido descrito en el capítulo 3, sección 3.2

⁶En muy pocos casos se observaron líneas características de Cl y se atribuyó a una mala manipulación de la muestra.

El análisis EDS permite obtener las composiciones en porcentaje atómico para cada uno de los elementos presentes en la muestra. La tabla 4.2 muestra los porcentajes atómicos promedios obtenidos. Este análisis composicional verificó la correcta estequiometría de los monocristales fabricados.

<i>Monocristal</i>	<i>Gd</i>	<i>Tb</i>	<i>Co</i>	<i>Rh</i>	<i>In</i>
<i>GdCoIn₅</i>	13.9±0.9%	-	13.8±0.8%	-	72.3±1%
<i>GdRhIn₅</i>	14.3±0.6%	-	-	14.0±0.5%	71.6±0.7%
<i>TbCoIn₅</i>	-	14.0±0.7%	13.9±0.8%	-	72.0±0.8%

Tabla 4.2: Composición en porcentaje atómico promedio obtenido a través del EDS

Los valores ideales en porcentaje atómico promedio para las aleaciones de $GdMIn_5$ son $Gd=M=14.286\%$ e $In=71.428\%$. Las pequeñas diferencias se encuentran dentro del error experimental del equipo (alrededor del 1 % para cada elemento).

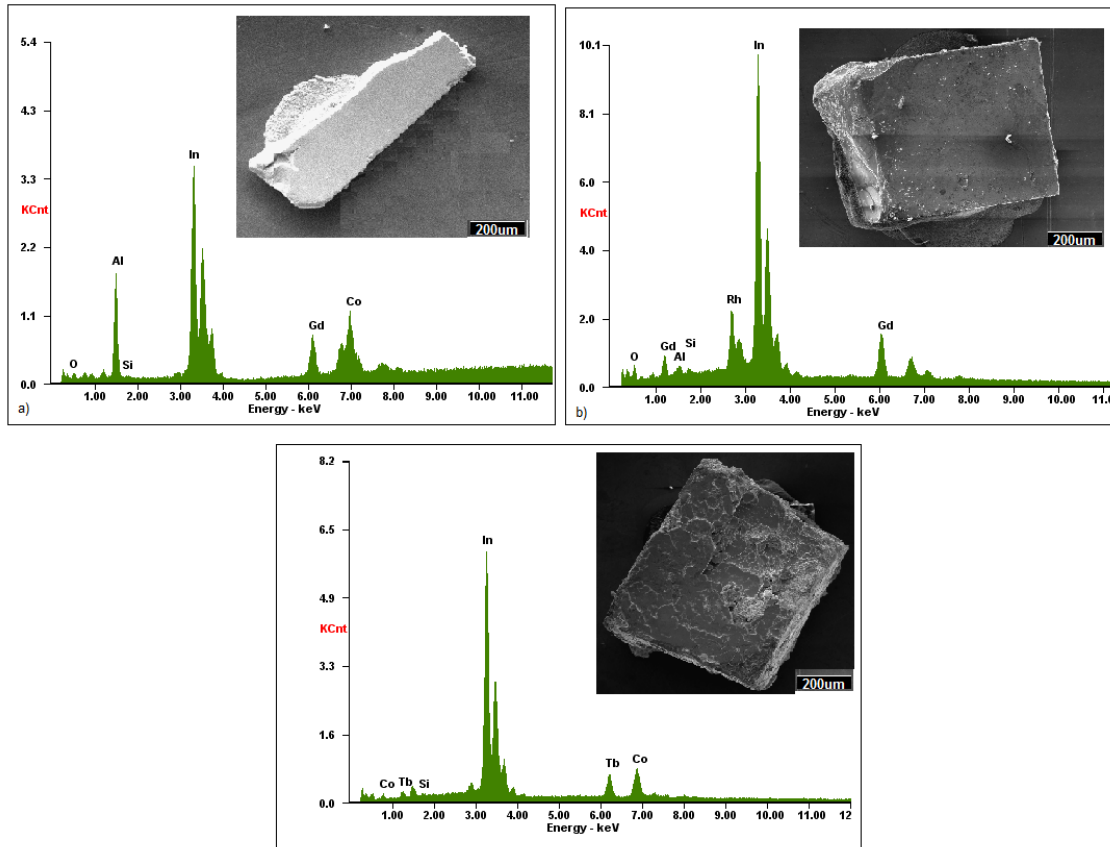


Figura 4.2: Gráficos composicionales obtenidos a través del EDS y fotografías de los monocristales a) $GdCoIn_5$ b) $GdRhIn_5$ y c) $TbCoIn_5$.

Para estudiar la estructura cristalina de los monocristales obtenidos se utilizó la difracción de Rayos X (DRX). Estos resultados son compatibles con una estructura tetragonal tipo $HoCoGa_5$ grupo $4P/mmm$ (Figura 4.3)[125]. Los difractogramas obtenidos para las familias $[001]$ y $[100]$ de los monocristales de $GdCoIn_5$, $GdRhIn_5$ y

$TbCoIn_5$, son mostrados en las figuras 4.4a, 4.4b y 4.4c, respectivamente. Las leves curvaturas que se presentan en estos espectros se debe a la señal de fondo del porta-muestra⁷.

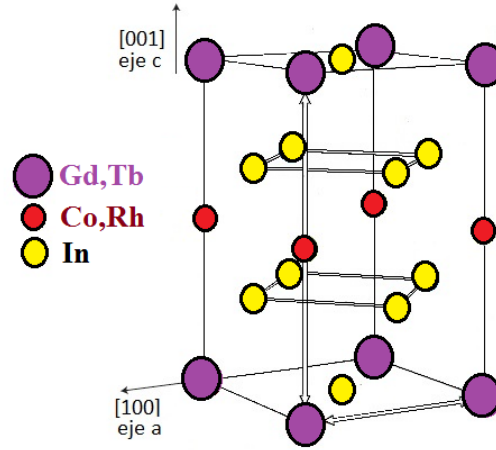


Figura 4.3: Estructura tetragonal de los monocristales $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$.

La figura 4.4d muestra las curvas de hamacado para estos monocristales en el pico (003). Los anchos medios medidos FWHM son: a) 0.11 para el $GdCoIn_5$, b) 0.10 para el $GdRhIn_5$ y c) 0.17 para el $TbCoIn_5$. Los bajos valores en el FWHM son un buen indicador de la buena calidad de las muestras. Este valor sugiere que presentan poca distorsión angular en el eje c ⁸. Los valores promedio de los parámetros de red determinados se encuentran consignados en la tabla 4.3.

<i>Monocristal</i>	$a=b[\text{\AA}]$	$c[\text{\AA}]$
$GdCoIn_5$	4.568(3)	7.469(2)
$GdRhIn_5$	4.651(8)	7.467(6)
$TbCoIn_5$	4.647(6)	7.483(8)

Tabla 4.3: Parámetros de red de los monocristales obtenidos.

Los parámetros de red obtenidos para estos monocristales, son muy cercanos a los valores reportados en la literatura por otros autores. Kalychak y colaboradores, determinaron para el $GdCoIn_5$ que $a=4.567\text{\AA}$ y $c=7.461\text{\AA}$. En el caso del $GdRhIn_5$ Van Hiue y colaboradores, encontraron para sus parámetros de red $a=4.606\text{\AA}$ y $c=7.439\text{\AA}$, mientras que Pagliuso y colaboradores, reportaron $a=4.609\text{\AA}$ y $c=7.444\text{\AA}$ [72, 128].

⁷Durante el proceso de medición para ubicar la muestra en el difractómetro fue necesario pegarla en un soporte de vidrio y luego adherirla a este con una cinta doble faz ó plastilina.

⁸Otros monocristales crecidos por el método de autoflujo como $CeCoIn_5$ y $BaFe_2Se_2$, presentan FWHM=0.21 y FWHM=0.18, respectivamente [126] [127].

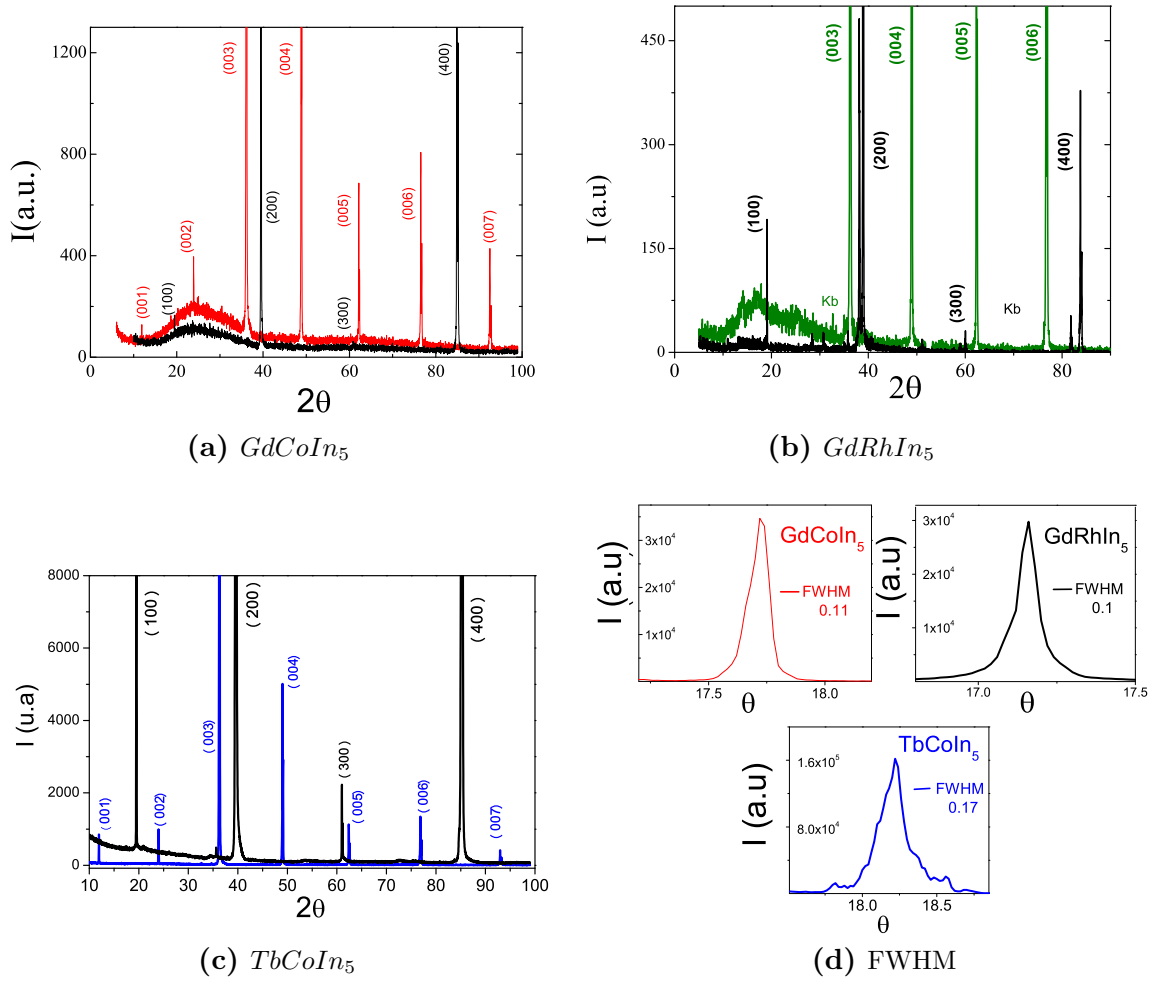


Figura 4.4: Difractogramas y FWHM obtenidos para los diferentes monocristales

4.3. Susceptibilidad magnética

Las mediciones de susceptibilidad magnética en los monocristales de $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$ se realizaron aplicando el campo magnético a lo largo del eje c (susceptibilidad paralela χ_{\parallel}) y perpendicular al eje c (susceptibilidad perpendicular χ_{\perp}). La figura 4.5 muestra estas susceptibilidades junto con sus inversas, para campos magnéticos aplicados de 1T.

Las mediciones de susceptibilidad muestran claramente la transición magnética y presentan la forma típica de una transición antiferromagnética (figura 4.5). Se observa que para temperaturas mayores a T_N , las susceptibilidades χ_{\parallel} y χ_{\perp} tienden a un comportamiento similar, mientras que para temperaturas menores a T_N las susceptibilidades son diferentes. La existencia de un eje de fácil magnetización en el rango $T < T_N$, sugiere que es posible que los momentos se encuentran orientados en el plano basal.

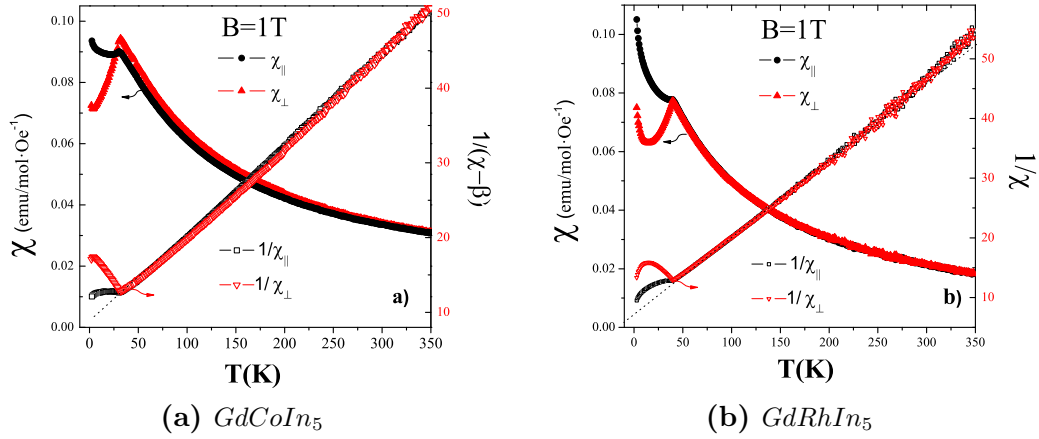


Figura 4.5: Susceptibilidad magnética y su inversa en función de la temperatura, para campos magnéticos aplicados de $B=1\text{T}$.

La susceptibilidad magnética para altas temperaturas (régimen paramagnético), se puede ajustar a través de la susceptibilidad de Curie-Weiss (χ_{cw}) de acuerdo con la ecuación:

$$\chi_{cw} = \frac{N_A \mu_B^2 P^2}{3k_B(T - \theta)} \quad (4.1)$$

donde N_A es el número de Avogrado, μ_B es el magnetón de Bohr, P es el momento magnético efectivo, k_B es la constante de Boltzman y θ la temperatura Curie-Weiss.

Al realizar un ajuste lineal de la inversa de la susceptibilidad magnética en el régimen paramagnético, para $T \geq 150\text{K}$, se obtuvieron los valores para el momento magnético efectivo P y la temperatura Curie-Weiss θ para los sistemas GdCoIn_5 y GdRhIn_5 . Estos valores se encuentran consignados en la Tabla 4.4. No obstante, en el sistema GdCoIn_5 fue necesario incluir una susceptibilidad constante (β), con el fin de poder observar la correcta linealidad de la inversa de la susceptibilidad en el régimen paramagnético:

$$\chi(T > 150) = \chi_{cw} + \beta \quad (4.2)$$

Monocrystal	$P_{ }$	P_{\perp}	$\theta_{ }$	θ_{\perp}	$T_N[\text{K}]$	$\beta [\text{emu}\cdot\text{mol}/\text{Oe}]$
GdCoIn_5	7.9 ± 0.2	8.0 ± 0.1	-45 ± 5	-49 ± 6	30.5 ± 0.5	0.01 ± 0.001
GdRhIn_5	7.8 ± 0.2	7.9 ± 0.1	-54 ± 6	-55 ± 5	39.5 ± 0.3	0.00 ± 0.00

Tabla 4.4: Parámetros obtenidos a partir de las mediciones de susceptibilidad magnética, en el régimen paramagnético para $T > 150\text{K}$.

Es posible visualizar de la tabla 4.4 que los valores de θ son negativos y confirman el orden AFM de los monocristales. Particularmente, para el sistema GdRhIn_5 , el valor encontrado para la temperatura de Néel (T_N), concuerda con los valores reportados por otros estudios [30, 72]. El sistema GdCoIn_5 no cuenta con estudios previos

lo que imposibilita hacer esta comparación. Al comparar las T_N de los monocristales de $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$, la T_N es menor en el sistema que contiene Co , ésta es una característica común en los sistemas $RMIn_5$ [28].

La tabla 4.4 consigna también los valores del momento efectivo para los sistemas $GdCoIn_5$ ($P=7.9$) y $GdRhIn_5$ ($P=8.0$). De acuerdo a lo predicho por las reglas de Hund para el estado fundamental del ión de Gd^{3+} el momento efectivo⁹ es $P=7.92$, el cual es un valor muy cercano a los reportados en la tabla 4.4. Estos resultados evidencian que en los sistemas $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$, la mayor contribución magnética es debido al magnetismo del ión de Gd^{3+} [32, 72]

Dentro de los valores reportados en la tabla 4.4 se encuentra la susceptibilidad constante β para el sistema de $GdCoIn_5$. Esta susceptibilidad desconocida se buscó asociar a la susceptibilidad de Pauli, Van Vleck o efectos de impurezas. Sin embargo, como se mostrará a continuación, estos efectos resultan en contribuciones a la susceptibilidad mucho menores al valor de β encontrado experimentalmente. Como resultado final de ésta búsqueda, se determinó que la susceptibilidad β puede estar asociada a una contribución ferromagnética de impurezas de Co .

- La susceptibilidad de Pauli en el modelo de electrones libres es [33]:

$$\chi_p = \mu_0 \mu_B^2 g(E_F) \quad (4.3)$$

donde $g(E_F)$ es la densidad de estados en el nivel de Fermi:

$$g(E_F) = \left(\frac{dn}{dE} \right)_{E=E_F} = \frac{3}{2} \frac{n}{E_F}$$

con $n = N/V$, es el número de electrones por unidad de volumen.

Para el $GdCoIn_5$, $N=21$ electrones¹⁰ y el volumen de la celda tetragonal es $V=a^2c=155.83\text{\AA}^3$, utilizando los valores de la tabla 4.3. E_F es la energía en el nivel Fermi, que para el caso de electrones libres es:

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_e}$$

donde m_e es la masa de electrón libre.

⁹El momento efectivo está definido como $P = g\sqrt{J(J+1)}$, donde $J(Gd) = 7/2$ [33].

¹⁰Los estados de oxidación de los elementos del compuesto lo conforman: 3 electrones del Gd^{3+} , 3 electrones del Co^{3+} y 3 electrones por el In^{3+} , así $N=3+3+(3 \times 5)=21$ electrones.

La susceptibilidad de Pauli (ecuación 4.3) utilizada toma la forma:

$$\chi_p = \mu_0 \mu_B^2 \frac{3m_e n^{1/3}}{\hbar^2 (3\pi^2)^{2/3}} \sim 7.86 \times 10^{-5} \text{emu} \cdot \text{mol/Oe} \quad (4.4)$$

Este valor de susceptibilidad de Pauli es mucho menor que el valor de la susceptibilidad β presente en las mediciones, $\beta \sim 10^{-2} \text{emu} \cdot \text{mol/Oe}$, lo que nos indica que ésta susceptibilidad no es resultado de una contribución tipo Pauli.

- La susceptibilidad de Van Vleck por su parte, es una susceptibilidad proveniente de la teoría de perturbaciones. Es una contribución extra a la del estado fundamental originada por la mezcla con los estados excitados, de forma similar a la susceptibilidad de Pauli su valor es constante e independiente de la temperatura.

El ión de Gd^{3+} , en su estado fundamental tiene $L=0$. Esto implica que la energía en el estado fundamental \mathcal{E}_0 no cambia si se aplica un campo magnético y no habrá susceptibilidad paramagnética. Sin embargo, esta conclusión sólo es correcta a primer orden de la teoría de perturbaciones. A segundo orden, la teoría de perturbaciones predice un cambio en la energía del estado fundamental \mathcal{E}_0 , debido a que se tienen en cuenta los estados excitados $J=5/2$ y $3/2$ [33]. La susceptibilidad de Van Vleck definida con respecto a los estados excitados n' es:

$$\chi_{vv} = \frac{N}{V} \left(2\mu_B^2 \sum_{n'} \frac{|\langle 0 | (L_z + gS_z) | n' \rangle|^2}{\mathcal{E}_{n'} - \mathcal{E}_0} \right) \quad (4.5)$$

De acuerdo a los valores de energía para los estados excitados $J=5/2$ y $3/2$ del Gd^{3+} reportados por Dieke [129], la susceptibilidad de Van Vleck obtenida es:

$$\begin{aligned} \chi_{vv} &\sim \frac{N}{V} 2\mu_B^2 \left(\sum_{n'} \frac{|\langle 0 | (L_z + gS_z) | n' \rangle|^2}{4eV} \right) \\ \chi_{vv} &\sim 3.3 \times 10^{-4} \text{emu} \cdot \text{mol/Oe} \end{aligned}$$

La susceptibilidad χ_{vv} es mucho menor que la susceptibilidad β . De tal forma que la susceptibilidad de Van Vleck tampoco es la responsable de la contribución β .

- Impurezas: Es posible que el origen de la susceptibilidad β este relacionada con impurezas magnéticas en la muestra. Por parte del In , es bien conocido que es un material no magnético y su contribución no es significativa. Sin embargo, por parte del Co se conoce que es un material ferromagnético, por lo que su contribución magnética puede ser significativa.

Se conoce que el sistema $GdCoIn_5$ es un material antiferromagnético y una característica de este tipo de ordenamientos, es la de no presentar un ciclo de histéresis. No obstante, al realizar experimentalmente estas mediciones a una temperatura de $T=5K$. Se observó la existencia de un pequeño ciclo de histéresis. Este comportamiento no consistente con un material antiferromagnético se atribuyó a las impurezas de Co (figura 4.6a). De tal forma, que el siguiente paso es determinar la masa de Co que esta asociada con el ciclo de histéresis obtenido. Se propone que la magnetización observada en las mediciones experimentales $M(total)$, esta conformada por la magnetización del sistema $GdCoIn_5$ sumada a la magnetización de impurezas del Co :

$$M(total) = M(GdCoIn_5) + M(Co)$$

Como el objetivo es encontrar la magnetización que incluya sólo Co . Se construyó una recta como una aproximación de la magnetización del $GdCoIn_5$, esta recta es paralela a las secciones superior e inferior de la curva de histéresis. La diferencia entre la magnetización total M_{total} y la recta construida $M(GdCoIn_5)$ permite obtener la magnetización del Co (figura 4.6b).

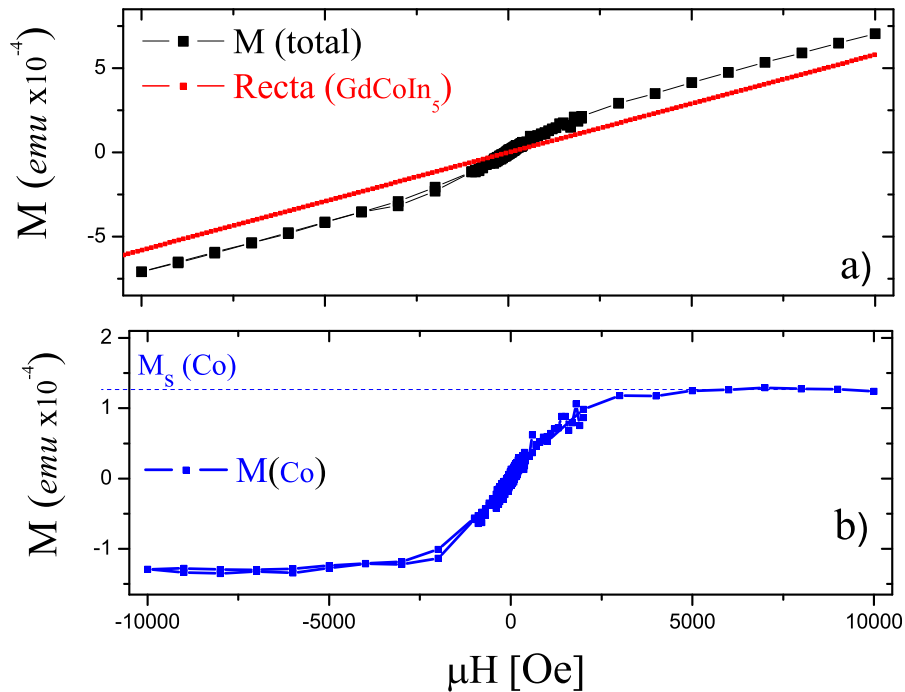


Figura 4.6: Ciclos de histéresis obtenidos para $T=5K$. a) Sistema $GdCoIn_5$ b) Sólo Co .

Del ciclo de histéresis del Co (figura 4.6b) es posible determinar que la magnetización de saturación es $M_s(Co)=1.227 \times 10^{-4}emu$. No obstante, estudios realizados en el Co puro por Myers, Grass y colaboradores, han mostrado que la magnetización de sa-

turación del *Co* puro es $M_s \sim 162 \text{emu/gr}$ [130, 131]. Plantear la relación entre las dos magnetizaciones permite encontrar la masa de *Co* asociada con nuestras mediciones:

$$\text{Masa}(\text{Co}) = \frac{1,227 \times 10^{-4} \text{emu}}{162 \text{emu/gr}} = 7.53 \times 10^{-7} \text{gr}$$

Este valor equivale a 0.013mol y se puede asociar al valor de la susceptibilidad β con una contribución ferromagnética con impurezas de *Co*, cercanos al 1 % en concentración molar.

4.4. Calor específico

Las mediciones de calor específico a presión constante C_p para el GdRhIn_5 y GdCoIn_5 son mostradas en la figura 4.7. Sus temperaturas de transición tienen iguales valores que las temperaturas de transición obtenidas en la mediciones de susceptibilidad magnética.

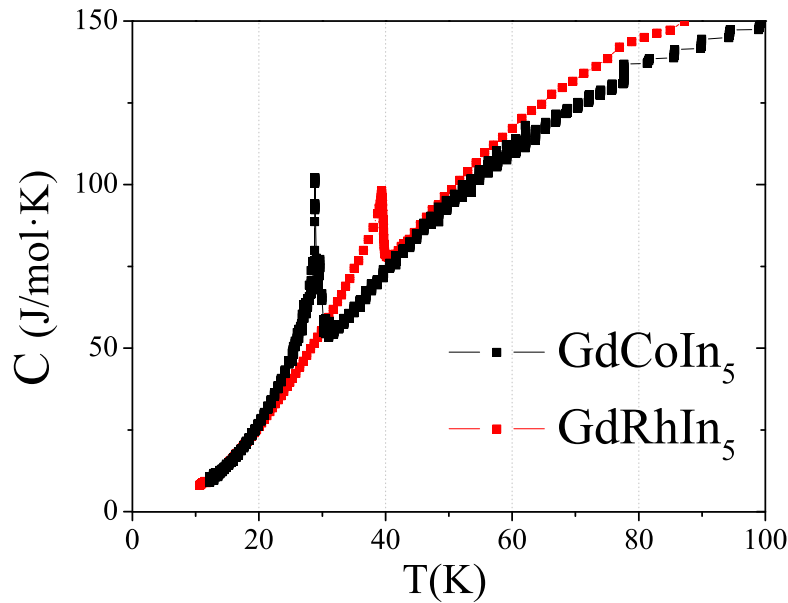


Figura 4.7: Mediciones de calor específico para los monocristales de GdCoIn_5 y GdRhIn_5 .

La figura 4.8 muestra la medición del calor específico para el GdCoIn_5 a través de diferentes técnicas experimentales empleadas. Estas mediciones permitieron obtener mejor resolución en la zona de la transición. Todas estas técnicas permiten la clara visualización de esta transición de segundo de orden para una temperatura $T \sim 30 \text{K}$.

Las mediciones realizadas a través del PPMS presentan pequeños saltos en $T=110 \text{K}$ y $T=160 \text{K}$. Mientras que las mediciones realizadas con el calorímetro de membrana presentaron por su parte fluctuaciones en todo el intervalo de medición. En ambas

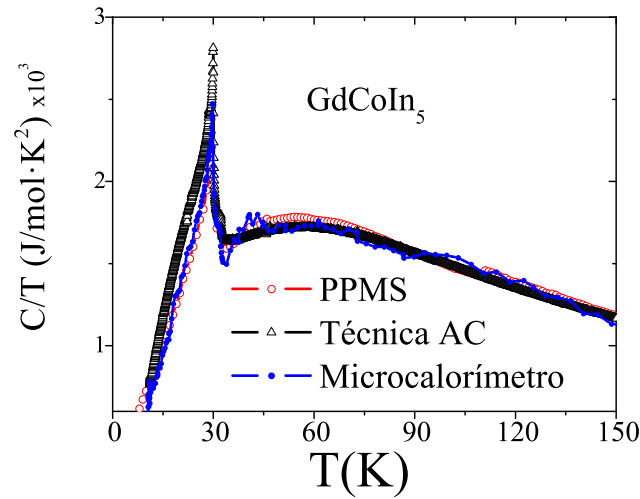


Figura 4.8: Comparación entre las diferentes técnicas experimentales utilizadas para la medición del calor específico en el $GdCoIn_5$

técnicas estas inestabilidades se atribuyeron al ruido presente durante el proceso de medición. Por otra parte la medición realizada con la técnica AC es la que presenta menores fluctuaciones, un salto más abrupto en la transición y más detalle en las mediciones realizadas.

4.5. Expansión térmica

Las expansiones lineales (α) a lo largo del eje a y a lo largo del eje c para los monocristales de $GdCoIn_5$, y $GdRhIn_5$ son mostradas en la figura 4.9.

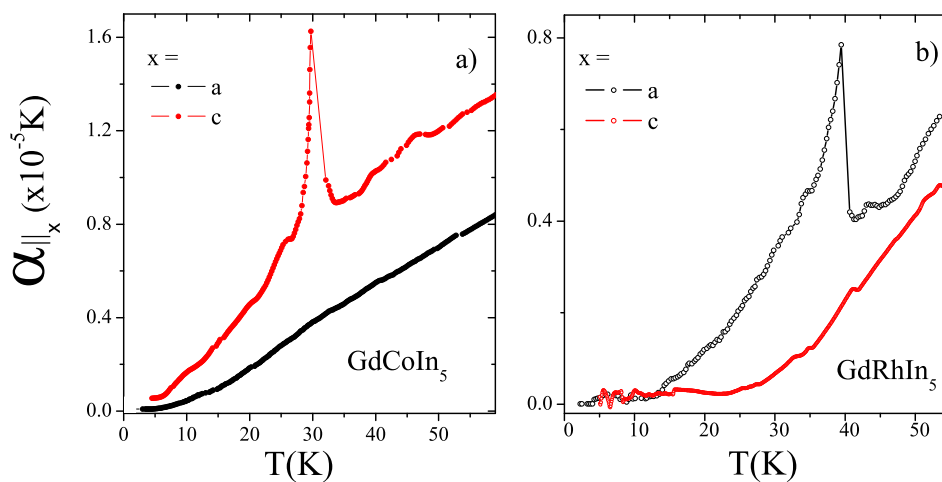


Figura 4.9: Expansión térmica a lo largo del eje x donde $x=a,b$ para el: a) $GdCoIn_5$ y el b) $GdRhIn_5$.

En el caso del $GdCoIn_5$ la transición ($T \sim 30K$) es abrupta cuando se realiza la medición a lo largo del eje c , pero casi imperceptible en el eje a . Todo lo contrario

sucede en el $GdRhIn_5$ donde la transición ($T \sim 40K$) es observada a lo largo del eje a pero no se observa para la medición a lo largo del eje c . La discusión y análisis de la expansión térmica y sus efectos cuando se aplican campos magnéticos externos, se desarrollarán en los capítulos 5 y 6.

4.6. Resistividad eléctrica

Para complementar la caracterización básica de los monocristales obtenidos, se realizaron mediciones de resistividad eléctrica ρ , las cuales son mostradas en la figura 4.10a. Se puede observar de esta figura que para los sistemas $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$, la resistividad presenta un comportamiento lineal para temperaturas altas y un cambio brusco de comportamiento a cierta temperatura de transición. Las fluctuaciones observadas en la medición del $GdCoIn_5$ en el rango de temperatura $150K - 200K$ se atribuyen a problemas experimentales durante la medición.

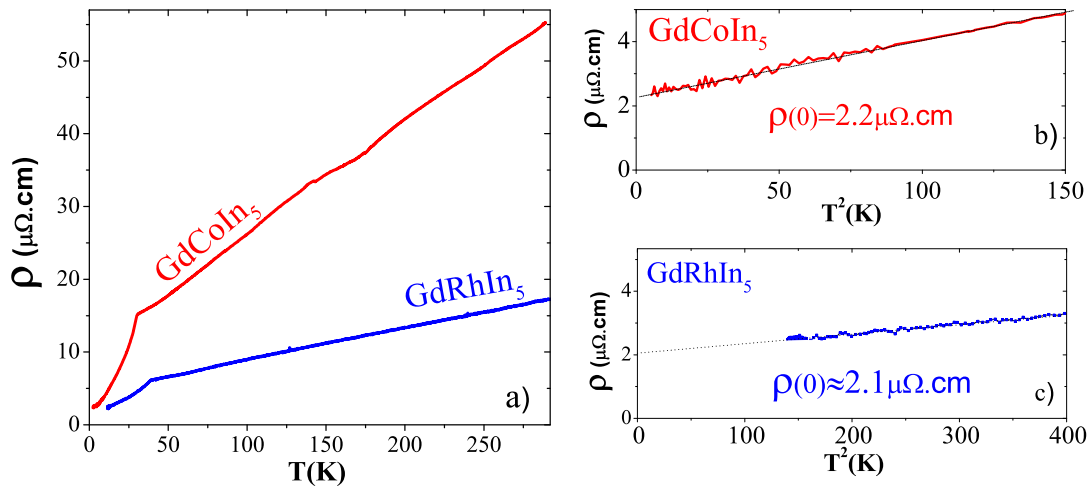


Figura 4.10: a) Mediciones de resistividad eléctrica para los monocristales de $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$ y su b) resistividad eléctrica en función de T^2 para bajas temperaturas.

En el estado ordenado $\rho \propto T^2$, lo cual es un comportamiento esperado para un ferromagneto isotrópico o un líquido de Fermi [132]. Sin embargo, un antiferromagneto debería presentar un comportamiento $\rho \propto T^3$. Esta discrepancia entre las mediciones y el comportamiento esperado también se observó en las mediciones realizadas por Devan et al, en compuestos de Gd_2CoIn_8 [133]. La figura 4.10b, muestra las curvas ρ vs T^2 . La extrapolación a $T=0$ permitió determinar la resistividad residual para el $GdCoIn_5$, $\rho(0) = 2,2\mu\Omega \cdot cm$ y para el $GdRhIn_5$, $\rho(0) = 2.1 \mu\Omega \cdot cm$. La razón $RRR = \rho(300K)/\rho(0)$ para el $GdCoIn_5$ es $RRR=25$ y para el $GdRhIn_5$ es $RRR=9.4$. El valor obtenido para el $GdCoIn_5$ es comparable con los reportados por R. Lora-Serrano en los sistemas $TbRhIn_5$, $TbIrIn_5$ y Tb_2RhIn_8 en los cuales obtuvo un $RRR=34$, 48 y 25 , respectiva-

mente [9]. Mientras, que el bajo valor del $GdRhIn_5$ podría ser debido a las impurezas que presenta.

4.7. Simulaciones

A partir de los parámetros obtenidos de las mediciones de susceptibilidad magnética (tabla 4.4), fueron los valores del momento efectivo P los que mostraron que la mayor contribución magnética al sistema procede por parte de la tierras raras. Por esta razón, para las simulaciones de susceptibilidad magnética y calor específico se utilizó una aproximación teórica que solamente involucraba la contribución magnética de los iones de Gd^{3+} ($J=S=7/2$).

$$\mathcal{H}(GdMIn_5) \rightarrow \mathcal{H}(Gd)$$

Con esta aproximación se propuso un modelo teórico, en el que sólo se involucraron las interacciones magnéticas a primeros vecinos (\mathcal{J}_0). Se utilizó un arreglo cúbico de espines con un hamiltoniano efectivo de Heisenberg isotrópico antiferromagnético tipo G-AFM (ecuación 2.1):

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle ij \rangle}^N \mathcal{J}_0 \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \quad (4.6)$$

donde \mathcal{J}_0 es un valor constante que no depende de las distancias entre espines.

Las simulaciones de la susceptibilidad magnética y calor específico se realizaron utilizando la técnica Quantum Monte Carlo (QMC) implementado con la librería ALPS. Las simulaciones de calor específico fueron complementadas con cálculos de ondas de espín para bajas temperaturas. Para obtener parámetros confiables de las simulaciones a través del QMC, fue necesario familiarizarse con la técnica y la librería ALPS. Esto implicó realizar simulaciones de prueba con el objetivo principal de adquirir el conocimiento necesario para eventualmente describir modelos más complejos. El proceso detallado de estas simulaciones es descrito en el apéndice B, mientras que a continuación se mostrarán los resultados finales con los parámetros óptimos encontrados.

4.7.1. Susceptibilidad magnética

Las simulaciones de susceptibilidad magnética para el ión de Gd^{3+} se realizaron con tamaño de espín $S=7/2$ y con una cantidad de espines $N=30^3$ (figura 4.11). Los tiempos de termalización y de medición utilizados son $Th=1 \times 10^6$ y $Sw=2 \times 10^6$.

La temperatura de la simulación se encuentra en unidades de \mathcal{J}_0 . Así que para poder

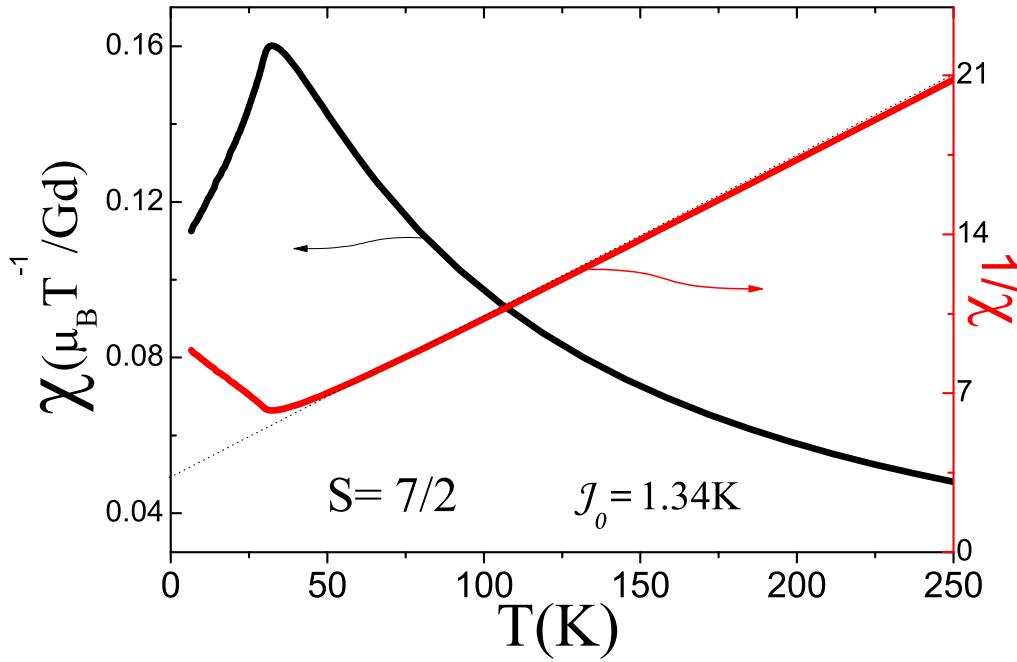


Figura 4.11: Simulación de la susceptibilidad magnética y su inversa para $S=7/2$

comparar con las mediciones experimentales es necesario reescalarla por un valor de \mathcal{J}_0 que permita que las temperaturas de transición del experimento y de la simulación coincidan. Experimentalmente, se obtuvo para el $GdCoIn_5$ una $T_N^{exp}(GdCoIn_5) \approx 30K$ (tabla 4.4). Mientras que en las simulaciones de la susceptibilidad la temperatura de transición se presentó para $T_N^{QMC,\chi}/\mathcal{J}_0 \approx 23K$. Al comparar ambas temperaturas T_N se obtiene que la interacción a primeros vecinos fenomenológica debe ser $\mathcal{J}_0^{QMC,\chi}(GdCoIn_5) \approx 1.3K$. En el caso del $GdRhIn_5$, al realizar un análisis similar, se encuentra una constante a primeros vecinos $\mathcal{J}_0^{QMC,\chi}(GdRhIn_5) \approx 1.7K$.

La susceptibilidad de la simulación también debe ser reescaleada a unidades que permitan su comparación con el experimento, se utilizó la relación:

$$\chi^{exp} = g_s^2 \frac{\mu_B}{k_B} \frac{1}{\mathcal{J}_0} \chi^{QMC} \quad (4.7)$$

donde g_s es el factor giromagnético, μ_B es el magnetón de Bohr y k_B es la constante de Boltzmann.

La relación 4.7 permite obtener la susceptibilidad magnética de la simulación en unidades por fórmula unidad de Gd , $\chi[\mu_B/GdT^{-1}]$ (figura 4.11). Al realizar la inversa de la susceptibilidad y estudiar el sistema en el estado paramagnético se obtiene el momento magnético del Gd^{3+} (sección 4.3). Por último, para poder comparar los resul-

tados de las simulaciones con las mediciones experimentales se debe tener en cuenta, que los resultados de la simulación se obtuvieron para un sistema isotrópico. Lo que hace necesario “isotropizar” los resultados experimentales, debido a que los sistemas $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$ tienen estructura tetragonal, se utilizó para isotropizar la susceptibilidad la relación: $\chi_{iso} = 2/3\chi_{\perp} + 1/3\chi_{\parallel}$.

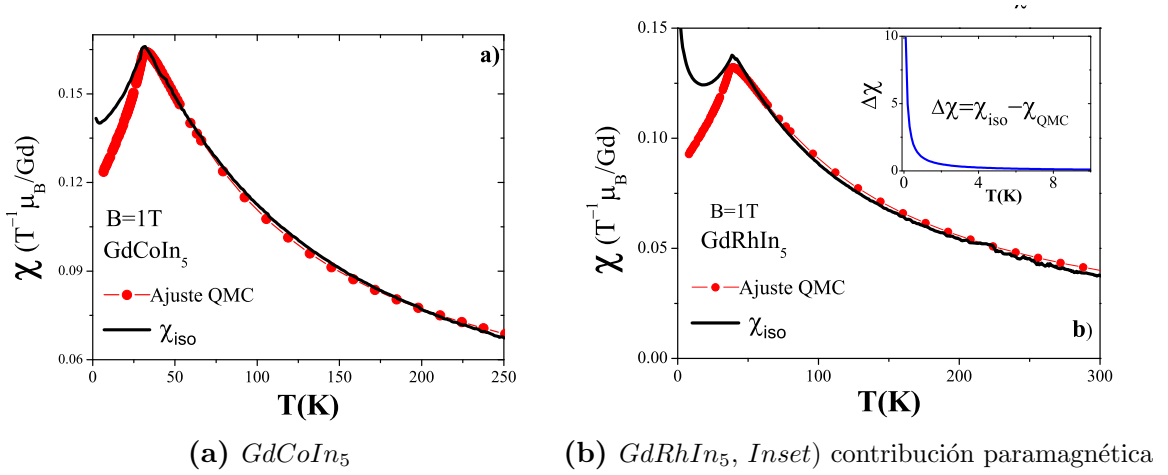


Figura 4.12: Susceptibilidad magnética isotropizada y su ajuste teórico.

Es observable de la figura 4.12 que en el caso del $GdRhIn_5$, existe una diferencia de la susceptibilidad magnética entre el modelo propuesto y el resultado experimental, a bajas temperaturas ($T < T_N$). En este intervalo de temperatura las mediciones de susceptibilidad aumentan fuertemente y esto hace la notoria diferencia. Este aumento de la susceptibilidad podría indicar la presencia de impurezas en nuestras muestras (figura 4.12).

Aunque no fue posible cuantificar esta impureza ni asociarla con un elemento, al realizar la diferencia $\Delta\chi = \chi_{iso} - \chi_{QMC}$ (inset figura 4.12b), se puede observar que esta diferencia tiene una dependencia de la forma cte/T . Este comportamiento indica que la impureza presente es tipo paramagnética. Algunos estudios en compuestos de Gd han indicando que los elementos precursores en el crecimiento de los monocristales pueden tener impurezas. Estas han sido asociadas con elementos como: Al, Si, Cu, Zn, Fe, Ca, Y, Dy y W [134, 135].

La curva obtenida en la simulación para ajustar la susceptibilidad magnética en el sistema $GdRhIn_5$ (figura 4.12b), también se utilizó para ajustar las curvas de susceptibilidad magnética en monocristales de $GdRhIn_5$ que se crecieron en la Universidade Federal de Uberlandia. Este ajuste presentó mejor correspondencia en el rango de bajas temperaturas $T < T_N$ y su reporte puede encontrarse en la referencia [32].

4.7.2. Calor específico

Las simulaciones de calor específico necesitaron incorporar dos contribuciones diferentes. La primera contribución hace referencia a la contribución magnética, mientras que la segunda se refiere a la contribución de fonones. Ambas contribuciones se obtuvieron de forma independiente e implementado diferentes técnicas de simulación. Sin embargo, al unificarlas sus resultados finales muestran una excelente concordancia con los datos experimentales (figura 4.13) [136].

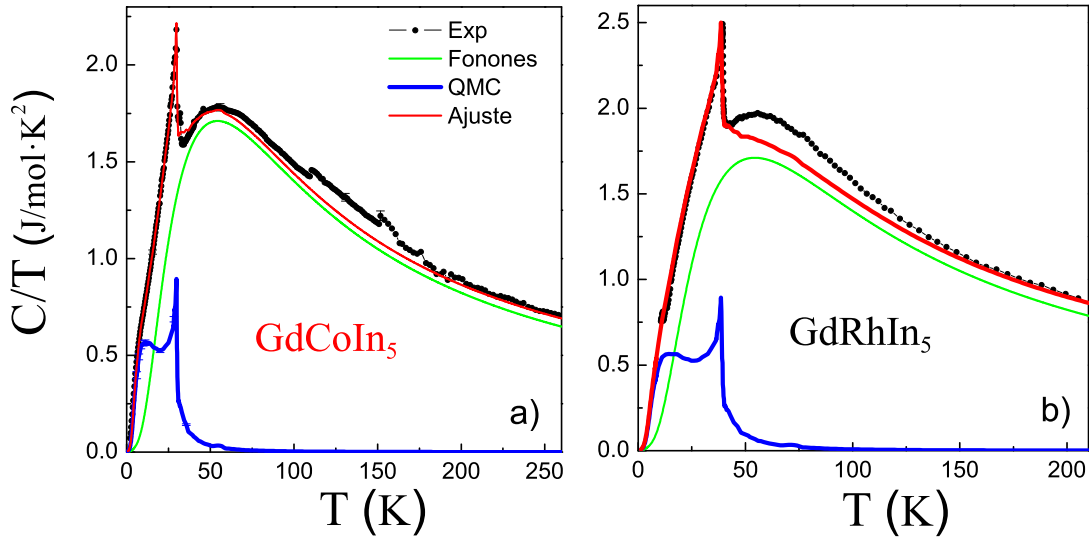


Figura 4.13: Ajuste de las mediciones de calor específico para el GdCoIn_5 y GdRhIn_5

Las siguientes secciones describirán las características principales de las contribuciones y las técnicas utilizadas para reproducir las simulaciones de calor específico.

Contribución magnética

La contribución magnética requirió dos técnicas para poder ser definida en todo el rango de temperatura. para $T \geq \mathcal{J}_0 z$, donde z es el número de primeros vecinos, se utilizó la técnica Quantum Monte Carlo (QMC). Mientras, que para el rango de temperaturas bajas $T < \mathcal{J}_0 z$ se utilizaron las ondas de espín.

- Quantum Monte Carlo ($T \geq \mathcal{J}_0 z$)

Las simulaciones de calor específico se realizaron con los mismos parámetros utilizados en las simulaciones de la susceptibilidad magnética. Sin embargo, las simulaciones de calor específico fueron más sensibles al valor de la cantidad de espines utilizados N . Este efecto se visualizó más fuertemente en las cercanías de la temperatura de transición. En la figura 4.14 se puede observar que a medida que se aumenta el tamaño de

espines N entre $N=10^3$ y $N=30^3$, el pico de la transición presenta mejor definición.

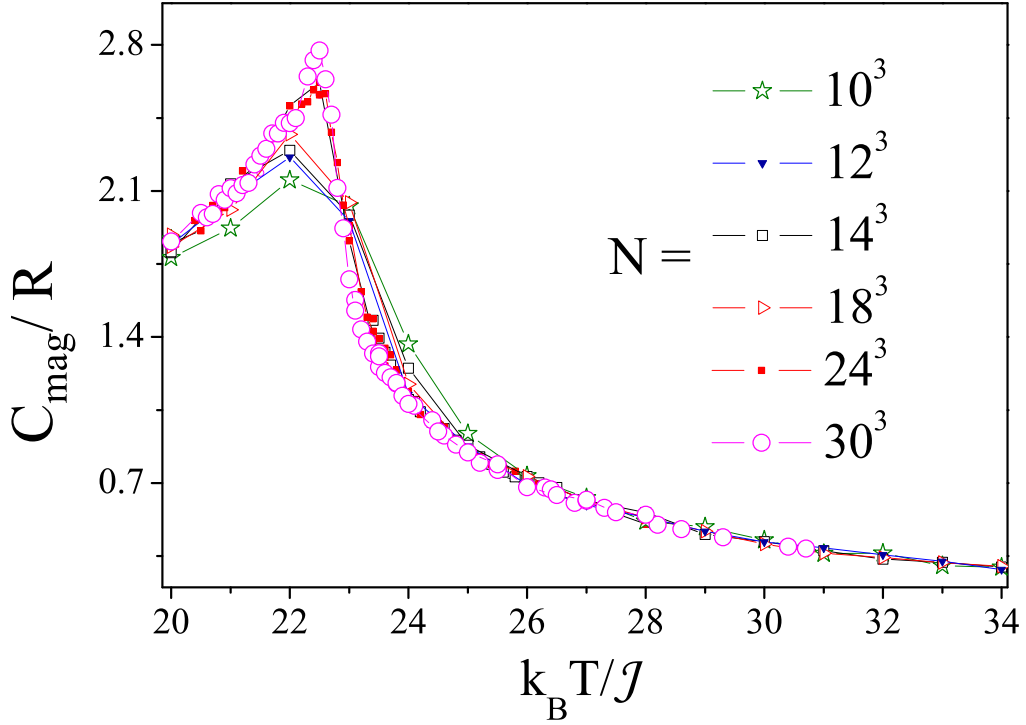


Figura 4.14: Simulaciones de calor específico para $S=7/2$ y diferentes valores de N .

Una aproximación a un sistema macroscópico (bulk) es realizar una extrapolación a un valor infinito de N . Para lo cual se hicieron simulaciones del calor específico para diferentes temperaturas, variando la cantidad de espines $N=L^3$. La figura 4.15a muestra el calor específico en función de $1/L$ para la temperatura de la transición $T_N^{QMC,C}/J_0=23$. Al realizar un ajuste lineal para L tendiendo a infinito ($1/L \rightarrow 0$) se obtiene el calor específico en el límite termodinámico. La figura 4.15a muestra la extrapolación para el calor específico para la temperatura de transición, mientras que la figura 4.15b lo muestra para otras temperaturas. De esta gráfica puede observarse que el calor específico en función de $1/L$ para temperaturas $T > T_N$ permanece constante, mientras que para temperaturas cercanas a la transición la variación es más evidente.

Al comparar el calor específico extrapolado con los valores de calor específico obtenidos para N finitos, se observa que la curva extrapolada presenta mejor definición que las otras curvas de calor específico alrededor de la temperatura de transición (figura 4.16).

El calor específico obtenido se encuentra en unidades de la constante universal de los gases R , donde $R=8314.4 \text{ J/mol K}$, mientras que la temperatura está en unidades

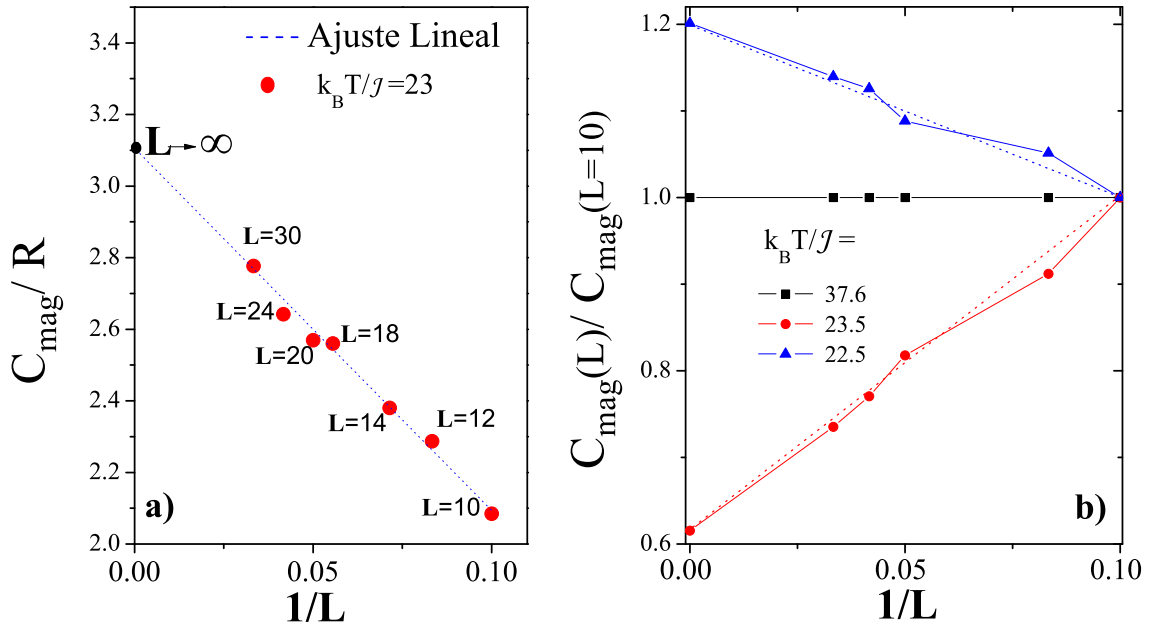


Figura 4.15: Extrapolación del calor específico a un L infinito a) en la temperatura de transición b) otras temperaturas.

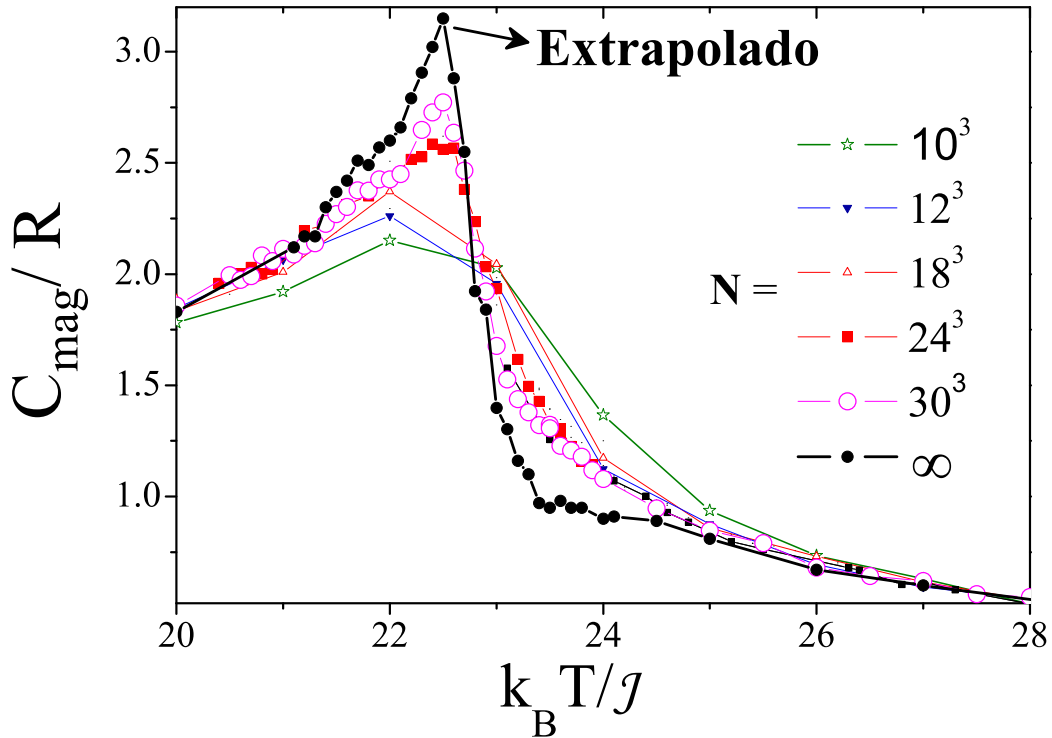


Figura 4.16: Comparación entre el calor específico para N infinito y N finitos.

de \mathcal{J}_0 . Al comparar la temperatura de la curva extrapolada y la temperatura de transición experimental, se encuentran los mismos valores para la interacción entre primeros vecinos que los obtenidos de las simulaciones de la susceptibilidad magnética (sección 4.7.1). $\mathcal{J}_0^{QMC,C}(GdCoIn_5) = 1.3\text{K}$ y $\mathcal{J}_0^{QMC,C}(GdRhIn_5) = 1.7\text{K}$.

- Ondas de espín ($T < \mathcal{J}_0 z$)

La contribución magnética para bajas temperaturas obtenida por las simulaciones de QMC a través de la librería *ALPS*, presentó errores estadísticos muy grandes (apéndice B). Por tal razón, para finalizar la construcción de la curva de la contribución magnética a bajas temperaturas se utilizó la técnica de ondas de espín.

En la aproximación más simple, las ondas de espín tendrán validez desde $T=0$ hasta una temperatura del orden de la diferencia de energía entre el estado fundamental y la energía del mismo estado con un espín cualquiera invertido. De forma aproximada esta técnica debe ser válida para $T < \mathcal{J}_0 z$. En el caso del $GdCoIn_5$ se determinó que $\mathcal{J}_0^{QMC}=1.3K$, mientras que la celda cúbica utilizada tiene $z=6$ primeros vecinos. De acuerdo con esto, las ondas de espín funcionarán bastante bien hasta $T \sim 8K$. Para valores superiores a esta temperatura la curva se aleja de la curva obtenida a partir de la simulación de QMC (figura 4.17).

Concordante con las simulaciones de QMC, para las ondas de espín se uso un arreglo G-AFM con interacción sólo a primeros vecinos¹¹. En el capítulo 2, se mostró que la relación de dispersión ω para este tipo de arreglos tiene la forma:

$$\omega(\mathbf{k}) = 2\mathcal{J}_0 S \sqrt{9 - [\cos(ka_x) + \cos(ka_y) + \cos(ka_z)]^2}$$

donde $ka_{x,y,z}$ es el vector de onda a lo largo de x, y, z y el calor específico es:

$$C_S(T) = R \frac{\partial}{\partial T} \int \omega(\mathbf{k}) n_b[\omega(\mathbf{k})] d^3k \quad (4.8)$$

donde n_b es la distribución de Bose-Einstein y R la constante universal de los gases.

La figura 4.17 muestra el calor específico como resultado de la ecuación 4.8 y de la simulación de QMC para bajas temperaturas. Es posible observar de esta figura que la superposición de ambas curvas ocurre alrededor de $T \sim 8K$. Este solapamiento de las curvas permite construir la contribución magnética final para el $GdCoIn_5$ (figura 4.17). En el caso del $GdRhIn_5$ para el calor específico utilizamos el mismo planteamiento que el utilizado para el $GdCoIn_5$. La única diferencia entre ambos sistemas es la utilización de distintas constantes de intercambio a primeros vecinos $\mathcal{J}_0=1.3K$ para el $GdCoIn_5$ y $\mathcal{J}_0=1.7K$ para el $GdRhIn_5$.

¹¹Cálculos de ondas de espín para otras configuraciones magnéticas son mostrados en el apéndice C

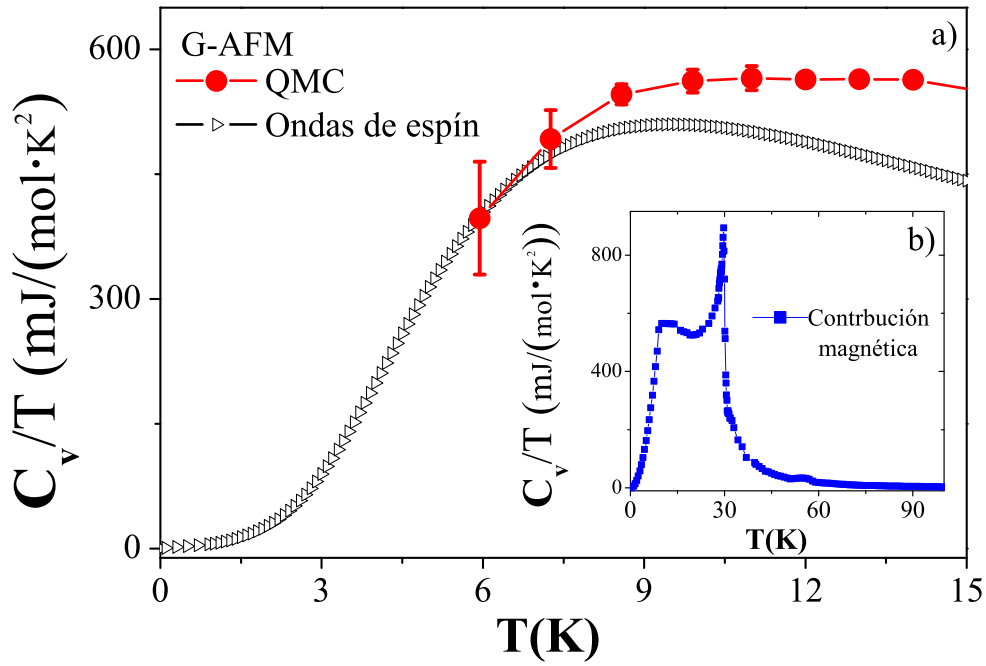


Figura 4.17: a) Contribución magnética al calor específico para bajas temperaturas. b) Contribución magnética total al calor específico.

Fonones

El espectro de fonones realizado por J. Facio y colaboradores fue obtenido por cálculos de primeros principios [28][136]. La matriz dinámica de los fonones se construyó usando la aproximación del método de Parlinski-Li-Kawasoie, implementado con el código PHONOPY (figura 4.13). A bajas temperaturas se consideró que el calor específico es dominado por los modos acústicos y de acuerdo con el modo de Debye la contribución a los fonones es $C_v = \beta T^3$, donde β es función de la temperatura de Debye¹² θ_D . Esta temperatura se calculó a través de un ajuste lineal de C_v/T en función de T^2 . Para el $GdCoIn_5$ se obtuvo¹³ $\theta_D = 124.5\text{K}$ y para el $GdRhIn_5$ $\theta_D = 121\text{K}$.

No obstante, cuando se compara la contribución de los fonones a altas temperaturas con el experimento se observa que existe una diferencia de $\Delta C/T \sim 55\text{mJ}/\text{K}^2$ la cual es mucho mayor que la contribución debida a los electrones de conducción ($6.2\text{mJ}/\text{K}^2$)[136]. Esta discrepancia es una consecuencia de los efectos anarmónicos a altas temperaturas. Las mediciones de calor específico a presión constante C_p a alta temperatura sobrepasan el valor de Dulong-Petit. Experimentalmente se obtiene para la medición del $GdCoIn_5$ el valor de $C_p(300\text{K}) = 186\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, mientras que el valor de

¹²La entropía presentada en las mediciones de calor específico a bajas temperaturas hizo difícil extraer la temperatura de Debye de la medición experimental

¹³Valores similares se han reportado en la literatura para el $LaRhIn_5$ con $\theta_D = 121\text{K}$ y el $YRhIn_5$ con $\theta_D = 117\text{K}$ [72]

Dulot-Petit es de $174.6 J/(mol \cdot K)$. Esta discrepancia implica que es necesario realizar una corrección fenomenológica al calor específico.

Esta corrección es necesaria debido a que en el cálculo se está asumiendo que el calor específico obtenido es a volumen constante C_v . Pero los experimentos y las simulaciones son realizados a presión constante C_p . La conexión entre C_v y C_p esta dada por la relación termodinámica:

$$C_p - C_v = TV_m \alpha_v^2 B_T \quad (4.9)$$

donde V_m es el volumen molar, α el coeficiente de expansión térmica volumétrico y B_T el módulo de Bulk isotérmico.

La diferencia $C_p - C_v$ depende de la temperatura y a bajas temperaturas puede ser ignorado, sin embargo a altas temperaturas la situación es diferente. De acuerdo con la descripción fenomenológica de Wallace para altas temperaturas, su modelo expresa que los fonones w_k dependen de la temperatura [137] de acuerdo con:

$$w_k(T) = w_k^0(V) + \Delta w(T) = w_k^0(1 + \eta T)$$

donde $w_k^0(V)$ es la contribución armónica, $\Delta w(T)$ es una contribución anarmónica y η es un parámetro ajustable. De acuerdo a estos efectos anarmónicos se introduce una corrección fenomenológica al calor específico de la forma:

$$C_p = C_v^h(1 + \eta T) \quad (4.10)$$

donde C_v^h representa las contribución armónica del calor específico.

De acuerdo con la corrección realizada para el calor específico a altas temperaturas (ecuación 4.10), se encuentra¹⁴ que $\eta=3.0 \times 10^{-4} K^{-1}$ para el $GdCoIn_5$ y $\eta=4.5 \times 10^{-4} K^{-1}$ para el $GdRhIn_5$. Al incorporar la corrección anarmónica en la curva final del calor específico se obtiene un excelente acuerdo con los datos experimentales (figura 4.13).

4.7.3. ab-initio

Las simulaciones realizadas con la técnica de Quantum Monte Carlo (QMC) sólo consideraron los iones magnéticos del Gd . Aún así, la comparación de las temperaturas de transición entre el experimento y las simulaciones permitieron obtener las constantes de acoplamiento efectivas entre primeros vecinos para los sistemas $GdCoIn_5$ y

¹⁴Los sistemas R_2RhIn_8 con $R=Y, La, Lu$ reportan el valor de $\eta=1 \times 10^{-4} K^{-1}$ [138].

$GdRhIn_5$, $\mathcal{J}_0(GdCoIn_5)=1.3K$ y $\mathcal{J}_0(GdRhIn_5)=1.7K$. Sin embargo, estudios ab-initio ó de primeros principios realizados por J. Facio y colaboradores, sí consideraron los demás elementos (*Co*, *Rh* e *In*) de los sistemas $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$ [28]. Estos estudios encontraron constantes de intercambio hasta quintos vecinos en estos sistemas.

Los cálculos de la energía total de los compuestos de $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$ se realizaron en base a la teoría densidad funcional *DFT*. Estos estudios permitieron estimar el valor de las interacciones *Gd-Gd*, hasta quintos vecinos.

Se estudiaron diferentes configuraciones magnéticas estáticas para los momentos magnéticos en el plano *ab* (figura 4.18)). Estas configuraciones incluyeron el orden ferromagnético (FM) y diferentes arreglos antiferromagnéticos (denominados AFM-1 hasta AFM-5 en la figura 4.18 [28]). A partir de la energía por sitio de estas configuraciones es posible determinar los acoplamientos magnéticos entre *Gd-Gd*.

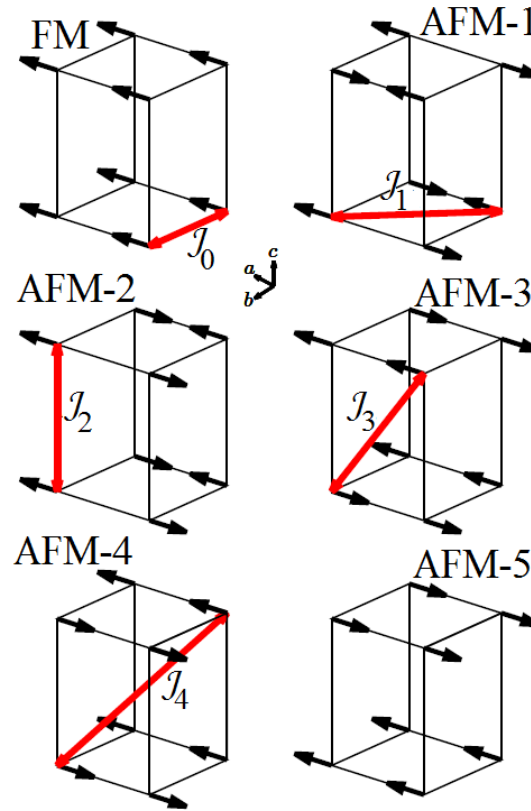


Figura 4.18: Configuraciones magnéticas y sus interacciones de acoplamiento.

Los resultados de *DFT* mostraron que de los arreglos AFM propuestos el arreglo tipo cadena (C-AFM) denominado AFM-3, es el que presenta la menor energía. Por esta razón, se consideró como el arreglo fundamental. Las energías de las otras configuraciones respecto a la energía del arreglo fundamental (AFM-3) están consignadas en la tabla 4.5.

Arreglo	$\Delta\mathcal{E}(\text{K})\text{-GdCoIn}_5$	$\Delta\mathcal{E}(\text{K})\text{-GdRhIn}_5$
FM	127	145
AFM-1	62	65
AFM-2	58	95
AFM-3	0	0
AFM-4	23	50
AFM-5	122	134

Tabla 4.5: Diferencia de energía $\Delta\mathcal{E}(\text{K})$ con respecto al estado fundamental AFM-3 (C-AFM).

Al obtenerse la energía para cada arreglo de espines, se puede plantear un sistema de ecuaciones donde los parámetros desconocidos son las constantes de acoplamiento (desde \mathcal{J}_0 hasta \mathcal{J}_4). Se propone que la interacción entre momentos magnéticos de Gd^{3+} puede ser descrita a través del hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = \sum_{ij}^N \mathcal{J}_{ij}(r_{ij}) \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \quad (4.11)$$

De acuerdo con este hamiltoniano, el arreglo FM presentado en la figura 4.18 tiene cuatro links a primeros vecinos sin embargo, para no contar dos veces el mismo link se divide por dos la interacción, quedando con dos interacciones a primeros vecinos. De forma similar este arreglo tiene dos links entre segundos vecinos, ocho links a terceros y cuartos vecinos. Con estas consideraciones la energía de este arreglo se puede escribir de la forma:

$$\mathcal{E}_{FM}/S^2 = 2\mathcal{J}_0 + 2\mathcal{J}_1 + \mathcal{J}_2 + 4\mathcal{J}_3 + 4\mathcal{J}_4$$

dado que todos los espines están paralelos entre sí, se cumple: $\hat{S}_i \cdot \hat{S}_j > 0$.

Las demás energías que se obtienen para las otras configuraciones magnéticas de la figura 4.18 son:

$$\mathcal{E}_{AFM-1}/S^2 = -2\mathcal{J}_0 + 2\mathcal{J}_1 - \mathcal{J}_2 + 4\mathcal{J}_3 - 4\mathcal{J}_4$$

$$\mathcal{E}_{AFM-2}/S^2 = -2\mathcal{J}_0 + 2\mathcal{J}_1 + \mathcal{J}_2 - 4\mathcal{J}_3 + 4\mathcal{J}_4$$

$$\mathcal{E}_{AFM-3}/S^2 = -2\mathcal{J}_1 - \mathcal{J}_2 + 4\mathcal{J}_4$$

$$\mathcal{E}_{AFM-4}/S^2 = -2\mathcal{J}_1 + \mathcal{J}_2 - 4\mathcal{J}_4$$

$$\mathcal{E}_{AFM-5}/S^2 = -2\mathcal{J}_0 + 2\mathcal{J}_1 - \mathcal{J}_2 - 4\mathcal{J}_3 - 4\mathcal{J}_4$$

La solución de este sistema de ecuaciones utilizando los valores de la tabla 4.5, permite encontrar las constantes de acoplamiento para los sistemas $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$ (tabla 4.6):

\mathcal{J}	$GdCoIn_5$	$GdRhIn_5$
\mathcal{J}_0	1.31	1.21
\mathcal{J}_1	1.65	1.74
\mathcal{J}_2	0.47	1.43
\mathcal{J}_3	0.05	-0.10
\mathcal{J}_4	-0.11	-0.15

Tabla 4.6: Valores obtenidos para las constantes de acoplamiento de los sistemas de $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$.

De estos acoplamientos, es el valor de \mathcal{J}_2 el que presenta la mayor diferencia entre $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$. Los otros valores obtenidos para las demás constantes de acoplamientos no varían tanto. En todos los casos \mathcal{J}_3 y \mathcal{J}_4 son mucho menores que los valores de \mathcal{J}_2 , esto implica que \mathcal{J}_2 domina el acoplamiento entre planos.

La temperatura de transición utilizando la aproximación de campo medio para la configuración C-AFM es independiente de la interacción entre primeros vecinos \mathcal{J}_0 (capítulo 2, sección 2.2):

$$T_N^{CM}(C - AFM) = \frac{J(J+1)}{3k_B}(4\mathcal{J}_1 + 2\mathcal{J}_2 - 8\mathcal{J}_4)$$

Al utilizar las constantes de acoplamiento de la tabla 4.6 se obtiene para el $GdCoIn_5$: $T_N^{CM,GCI}(C-AFM) \sim 44K$. A partir de este valor para T_N podemos calcular el acoplamiento efectivo $\mathcal{J}_0(QMC)$ en una red cúbica que nos servirá para comparar con las simulaciones de QMC. Para ello se hacemos:

$$T_N^{CM}(C - AFM) = T_N^{CM}(G - AFM) = \frac{J(J+1)}{3k_B}z\mathcal{J}_0$$

Esta expresión permite obtener los valores de $\mathcal{J}_0^{QMC} = 1.3K$ y $\mathcal{J}_0^{QMC} = 1.7K$, para el $GdCoIn_5$ y el $GdRhIn_5$ respectivamente, en excelente acuerdo con los valores fenomenológicos.

La aproximación de campo medio también se utilizó para analizar el estado paramagnético ($T > T_N$) de los sistemas estudiados. Este análisis permitió encontrar la temperatura¹⁵ de Curie-Weiss θ_{cw} . Esta temperatura en el caso G-AFM es igual a

¹⁵La aproximación de campo medio se mostró en el capítulo 4 (sección 4.3).

$\theta_{cw}(\text{G-AFM}) = -T_N^{CM}(\text{G-AFM})$, sin embargo para una configuración C-AFM se tiene:

$$\theta_{cw}^{CM}(C - AFM) = \frac{J(J+1)}{3}(4\mathcal{J}_0 + 4\mathcal{J}_1 + 2\mathcal{J}_2 + 8\mathcal{J}_3 + 8\mathcal{J}_4)$$

La tabla 4.7 muestra las temperaturas de transición T_N y las temperaturas Curie-Weiss θ_{cw} obtenidas para la aproximación de campo medio y los valores experimentales¹⁶. Se han utilizado las constantes de acoplamiento obtenidas a partir de DFT para las temperaturas con ordenamientos C-AFM.

Parámetro	$GdCoIn_5$	$GdRhIn_5$
$T_N^{CM}(\text{C-AFM})(\text{K})$	44	57
$T_N^{QMC}(\text{G-AFM})$	31	41
$T_N(\text{Exp.})(\text{K})$	30	40
$\theta_{cw}(\text{G-AFM})(\text{K})$	41	54
$\theta_{cw}(\text{C-AFM})(\text{K})$	64	67
$\theta_{cw}(\text{Exp.})^{poly}(\text{K})$	47, 50*	55, 69*, 63.8*

Tabla 4.7: Comparación entre las temperaturas de transición T_N y las temperaturas Curie-Weiss T_{cw} obtenidas. El valor de $T_N(\text{Exp.})$ se obtuvo a partir de las mediciones de calor específico, mientras que para $\theta_{cw}(\text{Exp.})$ se ha utilizado el valor policristalino de las mediciones de susceptibilidad magnética (capítulo 4).

Los cálculos DFT únicamente permiten obtener la temperatura T_N en la aproximación de campo medio, mientras que con la técnica QMC sólo se pueden hacer cálculos con el modelo de Heisenberg con interacciones a primeros vecinos. Al usar una interacción que iguala las T_N calculadas en campo medio en ambos modelos (completo y sólo con interacciones a primeros vecinos) se consigue un muy buen acuerdo con las T_N experimentales. Sin embargo, si la comparación se realiza entre las temperaturas de Curie-Weiss, estas presentan mayor discrepancia. Esta diferencia muestra la limitación de no haber podido incluir todas las interacciones en el cálculo de QMC.

4.8. Conclusiones

A lo largo de este capítulo mostramos las primeras características de los monocristales de estudio. Este primer acercamiento es el resultado de un conjunto de mediciones experimentales que involucraron diferentes técnicas de caracterización.

Se realizó el crecimiento de los monocristales de $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$, por la técnica de auto flujo de In y se realizaron diferentes caracterizaciones estructurales y estequiométricas. Estas caracterizaciones permitieron comprobar la calidad de los

¹⁶Los símbolos (*) hacen referencia a valores reportados por otros autores [28]

monocristales y verificar que estos sistemas poseían una estructura cristalina tipo tetragonal.

La transición magnética pudo detectarse en cada uno de los experimentos realizados. Particularmente, son las mediciones de susceptibilidad magnética las que mostraron que los monocristales estudiados poseen una transición tipo antiferromagnética (tabla 4.4). Estas mediciones también evidenciaron que la mayor contribución magnética del sistema esta dado por la tierra rara. Este resultado nos permitió proponer el hamiltoniano del sistema como un hamiltoniano que solo involucre al ión de Gd^{3+} .

$$\mathcal{H}(GdMIn_5) \rightarrow \mathcal{H}(Gd)$$

Esta aproximación permitió proponer un modelo simple, el cual tiene su base en un hamiltoniano Heisenberg con ordenamiento antiferromagnético (G-AFM). A partir de este modelo utilizando las técnicas de Quantum Monte Carlo y las ondas de espín, se obtuvieron las simulaciones de susceptibilidad magnética y calor específico. Estas simulaciones presentaron muy buena concordancia con las mediciones experimentales.

Las simulaciones realizadas con la técnica de Quantum Monte Carlo sólo incluyeron interacciones entre primeros vecinos. Esta técnica no permite incorporar una competencia entre las constantes de acoplamiento y falla cuando existe la frustración (apéndice B). Esta deficiencia implica que esta técnica es ineficiente para comprender técnicas experimentales que requieren modelos más complejos, como la magnetostricción. Para comprender los efectos magnetoelásticos de los sistemas en estudio se hace necesario recurrir a otro tipo de modelos teóricos más complejos. Particularmente, en este capítulo se describieron estudios realizados con cálculos de primeros principios o ab-initio. Estas simulaciones permitieron obtener las constantes de acoplamientos hasta quintos vecinos para los sistemas $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$. Estos valores se incorporarán en el modelo de espines clásicos que se describirá en el capítulo 6.

Capítulo 5

Resultados II: Campos magnéticos altos

“...me resistía a admitir que la vida terminara por parecerse tanto a la mala literatura...”

— Crónica de una muerte anunciada. Gabriel García Márquez, 1927-2014

Los sistemas estudiados durante esta tesis presentan sus características más interesantes cuando fueron sometidos a campos magnéticos altos y temperaturas por debajo de la temperatura de transición ($T < T_N$). Este capítulo tiene por objetivo exponer estos resultados.

El presente capítulo muestra los resultados obtenidos para la susceptibilidad magnética, la expansión térmica, la magnetostricción y la magnetorresistencia, cuando se aplican campos magnéticos altos en los sistemas $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$. Particularmente, son los resultados obtenidos a través de la expansión térmica y la magnetostricción, los cuales conformarán el modelo de espines clásicos que se describirá en el capítulo 6.

5.1. Susceptibilidad magnética

En el capítulo 4, se mostraron mediciones de susceptibilidad magnética para los sistemas de $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$ con campo magnético aplicado a lo largo del eje c (χ_{\parallel}) y perpendicular al eje c (χ_{\perp}) para $B=1T$. Estos resultados mostraron claramente las temperaturas de transición $T_N \sim 30K$ para el $GdCoIn_5$ y $T_N \sim 40K$ para el $GdRhIn_5$. Estas mediciones también evidenciaron la existencia de un eje fácil de magnetización y la consistencia de las curvas con ordenamientos antiferromagnéticos (AFM). Las susceptibilidades χ_{\parallel} y χ_{\perp} son prácticamente iguales en el régimen paramagnético y al

realizar un ajuste lineal de sus inversas se confirmó que el momento magnético correspondía a la contribución magnética del ión del Gd^{3+} . Asimismo, estas susceptibilidades mostraron la presencia de una anisotropía magnética en el régimen ordenado ($T < T_N$).

No obstante, al realizar mediciones de susceptibilidad magnética para campos aplicados $B > 1T$ en los monocristales de $GdCoIn_5$ se observa que las curvas de susceptibilidad χ_{\parallel} y χ_{\perp} comienzan a desplazarse y hacerse más parecidas en la región ordenada ($T < T_N$). La figura 5.1 muestra las susceptibilidades (χ_{\parallel} y χ_{\perp}) para $GdCoIn_5$, cuando se aplican campos magnéticos de $B=2T$ y $B=5T$.

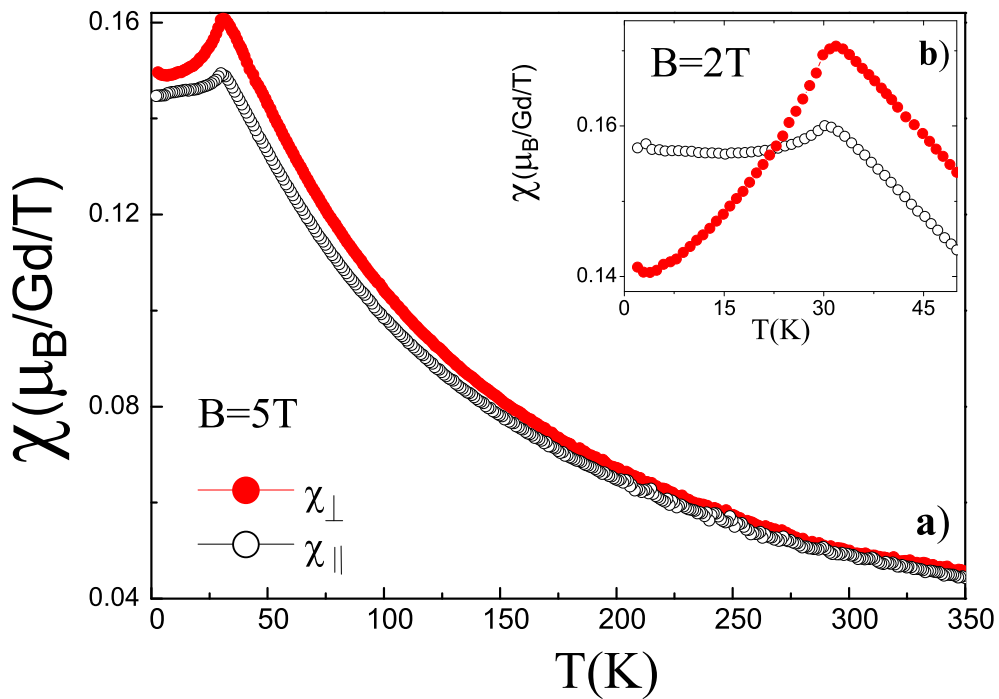


Figura 5.1: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para el $GdCoIn_5$ para a) $B = 5T$, b) $B = 2T$.

En el régimen paramagnético las susceptibilidades conservan la tendencia a ser iguales y el ajuste lineal de la inversa de la susceptibilidad ($1/\chi$) para $T > 150K$, indica que el momento magnético efectivo P sigue correspondiendo al esperado para el ión de Gd^{3+} ($P = 7,92\mu_B$). Este ajuste permite obtener las temperaturas de Curie-Weiss θ . En todos los casos estas temperaturas son negativas y compatibles con arreglos antiferromagnéticos (Tabla 5.1).

La figura 5.2 permite realizar el seguimiento de las susceptibilidades χ_{\parallel} y χ_{\perp} en función del campo magnético en la región ordenada. Se puede observar de esta gráfica que la susceptibilidad χ_{\parallel} permanece casi invariante con respecto al campo aplicado. Contrario a lo que sucede con χ_{\perp} , la cual varía bruscamente en función del campo magnético

$P_{ }$	P_{\perp}	$\theta_{ }$	θ_{\perp}	$T_N[\text{K}]$	$B [\text{T}]$
$7.9 \pm 0,2$	$8.0 \pm 0,1$	-45 ± 5	-49 ± 6	$30.5 \pm 0,5$	1
$7.9 \pm 0,2$	$8.0 \pm 0,4$	-47 ± 5	-52 ± 6	$30.3 \pm 0,5$	5

Tabla 5.1: Parámetros obtenidos a partir de las mediciones de susceptibilidad magnética para el $GdCoIn_5$.

aplicado. El comportamiento de estas susceptibilidades permite ver una tendencia a converger a medida que el campo magnético aumenta. En la figura 5.2, el término identificado como $\chi(\min)$ hace alusión al valor mínimo de la susceptibilidad χ en el régimen ordenado y el término $\chi(T_N)$ al valor de la susceptibilidad en la temperatura de transición.

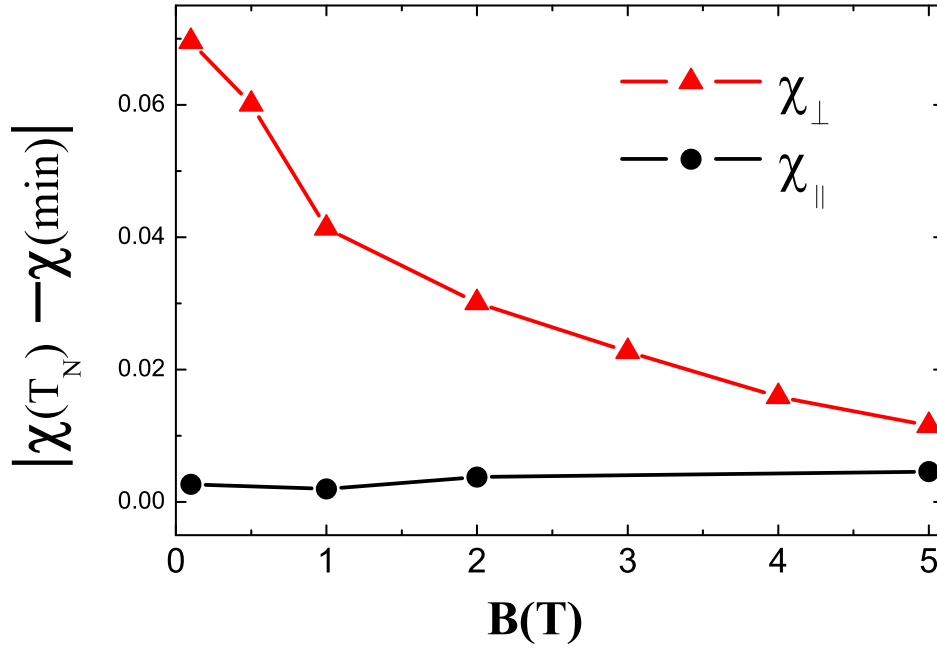
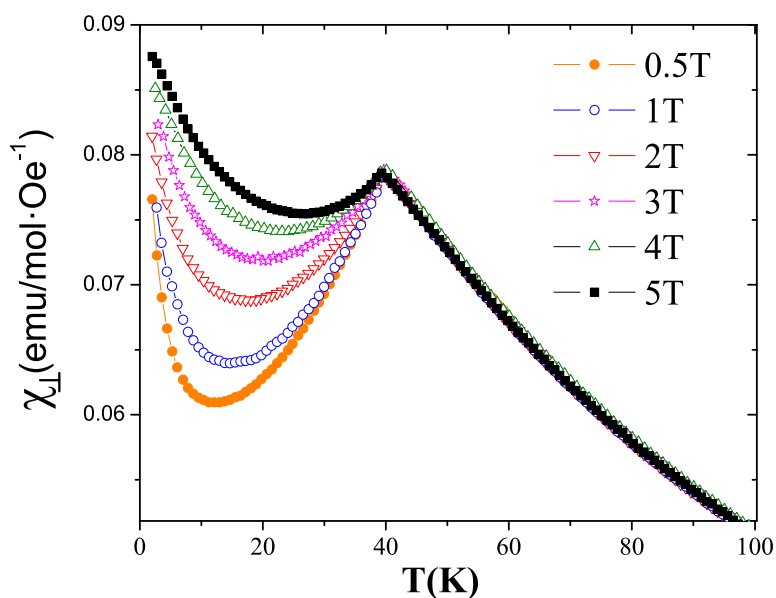


Figura 5.2: Comportamiento de las susceptibilidades magnéticas para el $GdCoIn_5$ en función del campo magnético, donde $\chi(\min)$ y $\chi(T_N)$ indican el valor mínimo de la susceptibilidad en el régimen ordenado y la susceptibilidad en la temperatura de transición, respectivamente.

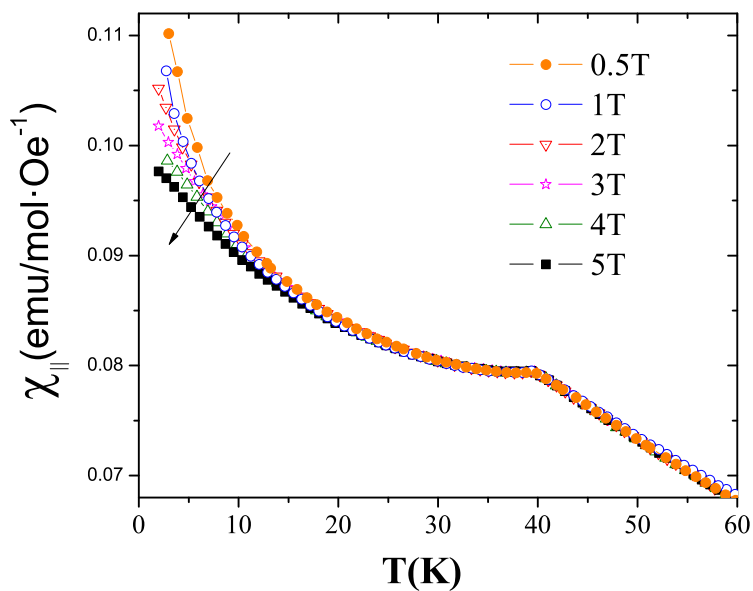
Las mediciones de susceptibilidades $\chi_{||}$ y χ_{\perp} en el régimen ordenado para los monocristales de $GdRhIn_5$ para campos magnéticos entre $0,5T$ y $5T$ son mostradas en la figura 5.3. De esta figura se puede observar que es la susceptibilidad χ_{\perp} la que presenta mayor variación a medida que el campo aumenta. Sin embargo, es posible que la existencia de las impurezas paramagnéticas a bajas temperaturas enmascaren el mismo comportamiento observado en el $GdCoIn_5$.

Los parámetros obtenidos a partir del ajuste lineal del inverso de la susceptibilidad

en el régimen paramagnético ($T > 150\text{K}$), de los monocristales $GdRhIn_5$ están consignados en la tabla 5.2.



(a) Susceptibilidad perpendicular al eje c



(b) Susceptibilidad paralela al eje c

Figura 5.3: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para los monocristales de $GdRhIn_5$.

$P_{ }$	P_{\perp}	$\theta_{ }$	θ_{\perp}	$T_N[\text{K}]$	$B [\text{T}]$
$8.0 \pm 0,2$	$7.9 \pm 0,1$	-59 ± 6	-57 ± 5	$39.5 \pm 0,3$	1
$8.1 \pm 0,2$	$8.0 \pm 0,3$	-64 ± 8	-58 ± 8	$39.7 \pm 0,8$	3
$8.1 \pm 0,3$	$8.0 \pm 0,2$	-62 ± 6	-59 ± 7	$39.5 \pm 0,7$	5

Tabla 5.2: Parámetros obtenidos a partir de las mediciones de susceptibilidad magnética para el $GdRhIn_5$.

5.2. Magnetostricción - Expansión térmica

Los resultados obtenidos a través de las mediciones de la magnetostricción son los que presentaron la mayor evidencia de la existencia de una anisotropía magnética en los monocristales estudiados. Las mediciones de la magnetostricción ($\Delta L/L$) y la expansión térmica (α) se realizaron a través de la técnica de dilatometría.

Experimentalmente, se realizaron mediciones longitudinales tanto en la magnetostricción como en la expansión térmica. En estas mediciones se aplica el campo magnético paralelo a la longitud¹ de interés (figura 5.4).

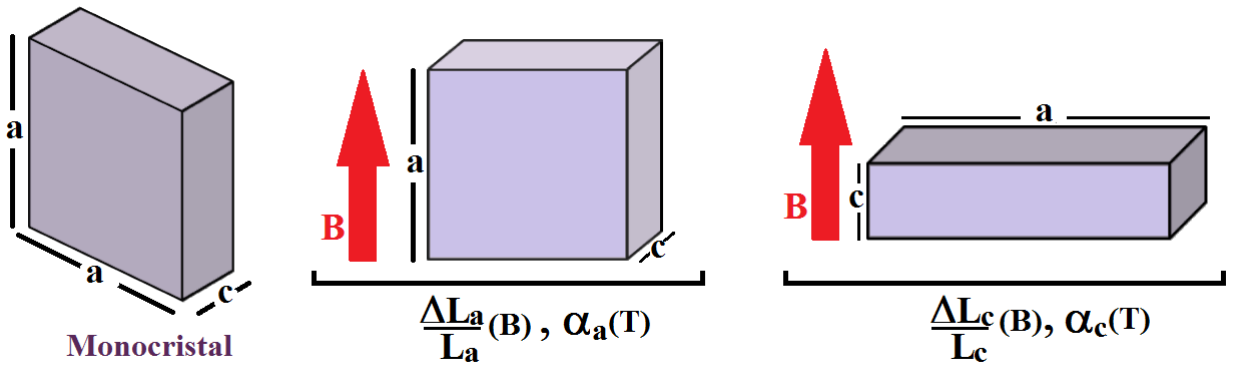


Figura 5.4: Esquema utilizado para la medición de la magnetostricción y expansión térmica longitudinal.

La magnetostricción forzada ($\Delta L/L$) para el $GdCoIn_5$ (Figura 5.5) muestra un cambio brusco cuando el campo magnético es aplicado a lo largo del eje a . Este cambio imprevisto sucede entre $0 < B < 2T$ y para temperaturas por debajo de la temperatura de transición $T < T_N$. Este efecto desaparece para temperaturas $T > T_N$.

Por otra parte, las mediciones de magnetostricción forzada longitudinal a lo largo del eje c no mostraron ningún comportamiento singular y sus efectos presentan menor magnitud que la magnetostricción forzada a lo largo del eje a (Figura 5.6).

¹Es necesario definir los ejes cristalinicos en los monocristales a medir, para identificarlos se realizaron mediciones utilizando la técnica de difracción de rayos X.

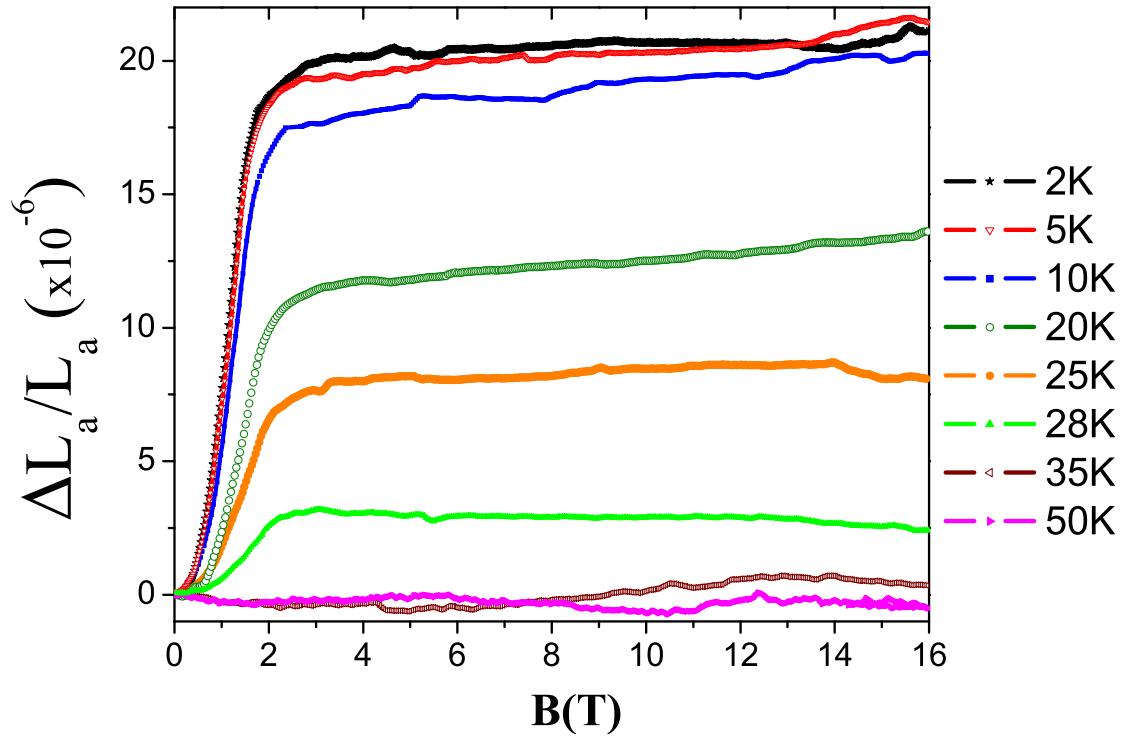


Figura 5.5: Magnetostricción forzada longitudinal a lo largo de a para el $GdCoIn_5$.

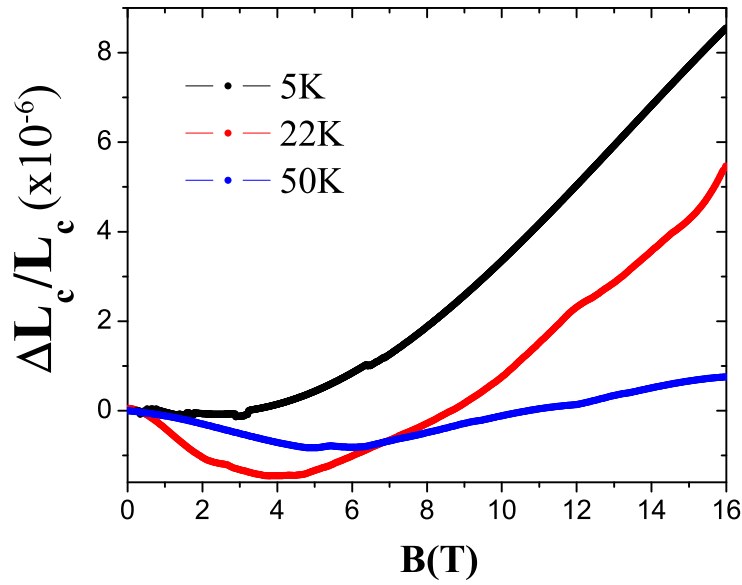


Figura 5.6: Magnetostricción forzada longitudinal a lo largo de c para el $GdCoIn_5$.

Las mediciones de expansión térmica con campo magnético nulo se mostraron en

capítulo 4. Sin embargo, durante esta tesis también se realizaron mediciones de la expansión térmica longitudinal aplicando campos magnéticos a lo largo de a y c . Un beneficio obtenido a partir de las mediciones de la expansión térmica, consistió en determinar valores de magnetostricción a campo cero (magnetostricción espontánea) y la magnetostricción total. Estos valores serán utilizados en el modelo de espines clásicos. Como se mostrará en el capítulo 6, este modelo permitió conocer, comprender y reproducir las mediciones de magnetostricción forzada longitudinal.

Debido a que existe una relación entre la magnetostricción y la expansión térmica, es posible obtener el valor de la magnetostricción integrando la expansión térmica (capítulo 3). Este desarrollo se realizó para las mediciones de expansión térmica en el $GdCoIn_5$ sin campo y con campo magnético aplicado de $B=5T$. Como resultado se obtuvieron la magnetostricción espontánea ($B=0T$) y la magnetostricción forzada ($B=5T$) a lo largo del eje a en función de la temperatura (figura 5.7). Debido a que la medición de la magnetostricción forzada (figura 5.5) mostró que el efecto magnetostrictivo desaparece para temperaturas por encima de la transición, este resultado permitió realizar una superposición de las curvas de magnetostricción obtenidas a partir de la expansión térmica para $T > T_N$. Como verificación de que este proceso es correcto, se puede observar de la figura 5.7 que para $B=5T$ y $T \sim 2K$ se obtiene un valor de $\Delta L_{f,a}/L_{f,a}=20 \times 10^{-6}$, siendo este valor consistente con la medición directa de la magnetostricción forzada de la figura 5.5 con $B=5T$ y $T \sim 2K$.

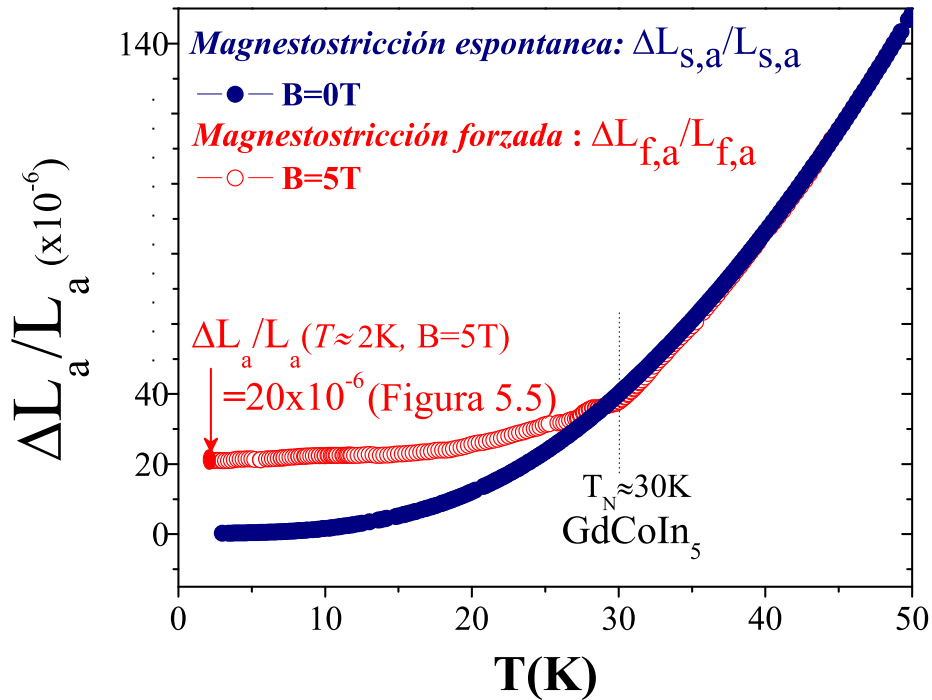


Figura 5.7: Magnetostricciones forzada y espontánea a lo largo del eje a para el $GdCoIn_5$

Empíricamente, se puede observar de la figura 5.7 que la magnetostricción parece

tener un comportamiento cuadrático con respecto a la temperatura $T > T_N$. Este comportamiento se evidencia en la figura 5.8, donde se muestra la magnetostricción espontánea como función cuadrática de la temperatura. Se realizó un ajuste lineal entre $T_N < T < 90\text{K}$ y se extrapoló hasta $T=0\text{K}$ (figura 5.8). A partir del ajuste obtenido se construyó una curva sin efectos magnetostrictivos (figura 5.9).

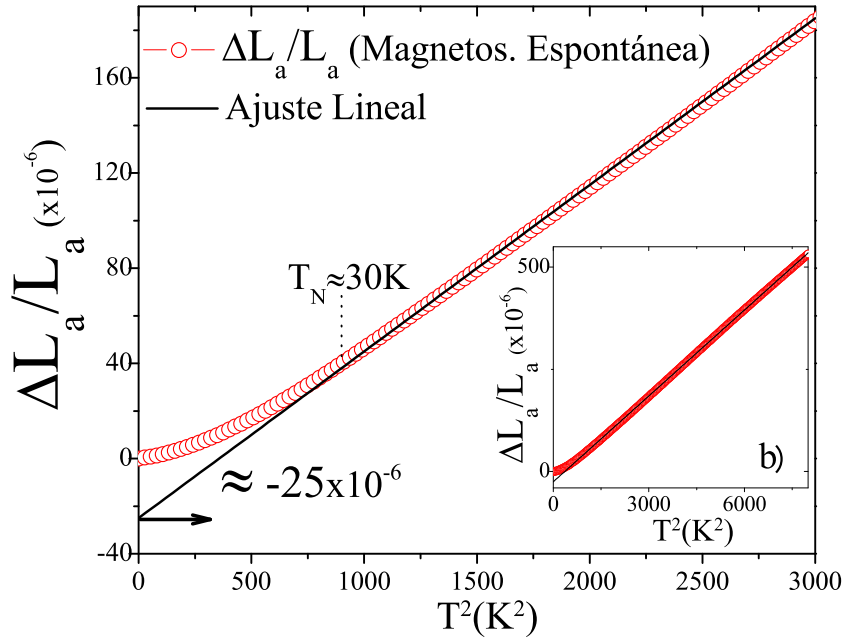


Figura 5.8: Magnetostricción espontánea a lo largo del eje a como función cuadrática de la temperatura para el $GdCoIn_5$. a) $0 < T < 55\text{K}$
b) $0 < T < 90\text{K}$

La gráfica sin efectos magnetostrictivos en función de la temperatura, se solapó con las curvas de magnetostricciones espontánea y forzada obtenidas anteriormente para $T > T_N$ (figura 5.7). Este proceso permitió encontrar la magnetostricción total del sistema, la cual se define como la suma de la magnetostricción espontánea y forzada. Específicamente, para el $GdCoIn_5$ se encontró que las magnetostricciones espontánea, forzada y total son positivas, indicando que la longitud del parámetro de red a se dilató en todos los casos (figura 5.9).

De la figura 5.9 se puede observar que la magnetostricción total a lo largo del eje a para $T < 8\text{K}$ es $\Delta L_{t,a}/L_{t,a} = 45 \times 10^{-6}$. Mientras que las magnetostricciones espontánea y forzada² son $\Delta L_{s,a}/L_{s,a} = 25 \times 10^{-6}$ y $\Delta L_{f,a}/L_{f,a} = 20 \times 10^{-6}$, respectivamente.

²Valores de magnetostricción espontánea a lo largo del eje a reportados para los sistemas tetragonales $GdAg_2$ y $GdNi_2B_2C$ son 30×10^{-5} y 50×10^{-6} , respectivamente. Mientras que para estos mismos sistemas los valores reportados para la magnetostricción forzada ($B \sim 2\text{T}$) son 60×10^{-6} y 30×10^{-5} [54, 59, 64, 70]

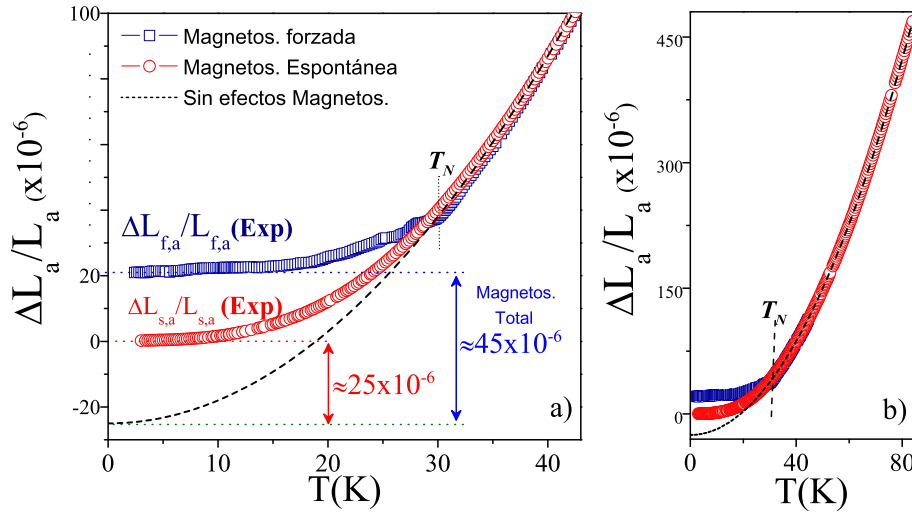


Figura 5.9: Comportamiento de la magnetostricción a lo largo del eje a en el $GdCoIn_5$ para a) $0 < T < 45K$ b) $0 < T < 85K$.

Asimismo, se realizaron mediciones de expansión térmica sin y con campo magnético ($B=16T$) a lo largo del eje c y se desarrolló el mismo proceso empírico descrito anteriormente. La figura 5.10 muestra las magnetostricciones espontánea y forzada como función de la temperatura obtenidas a partir de las mediciones de expansión térmica. Posteriormente, se realizó la comparación entre la magnetostricción forzada obtenida con este procedimiento y las mediciones experimentales de la figura 5.6 y después de verificar la validez del proceso, se gráfico la magnetostricción espontánea obtenida como función cuadrática de la temperatura (figura 5.11). A esta curva se le realizó un ajuste lineal entre $T_N < T < 60K$ para obtener los datos del sistema sin efectos magnetostrictivos.

La extrapolación a $T=0K$ obtenida en la figura 5.11 permite observar que la magnetostricción espontánea es negativa $\Delta L_{s,c}/L_{s,c}=-12 \times 10^{-6}$, indicando que el parámetro de red c se redujo cuando el sistema se ordenó. Sin embargo, cuando se aplica campo magnético la magnetostricción forzada aumenta $\Delta L_{f,c}/L_{f,c}=9 \times 10^{-6}$ (figura 5.10), mostrando que el parámetro de red c aumentó cuando se aplicó el campo magnético.

En el caso del $GdRhIn_5$, las mediciones de magnetostricción forzada longitudinal a lo largo del eje a mostraron también un cambio brusco entre $0 < B < 1.5T$ y el efecto magnetostrictivo brusco desaparece para $T > T_N$ (figura 5.12).

Como se desarrolló anteriormente, a partir de la medición de la expansión térmica a campo nulo se encontró la magnetostricción espontánea a lo largo del eje a para el $GdRhIn_5$. Sin embargo, se observó que el comportamiento de esta magnetostricción en función cuadrática de la temperatura no presenta el ajuste óptimo lineal que el realizado para el $GdCoIn_5$ para la región cercana a T_N . Experimentalmente, la magnetostricción forzada a lo largo del eje a (figura 5.12) para $T=42K$ y $50K$, muestran una leve curvatu-

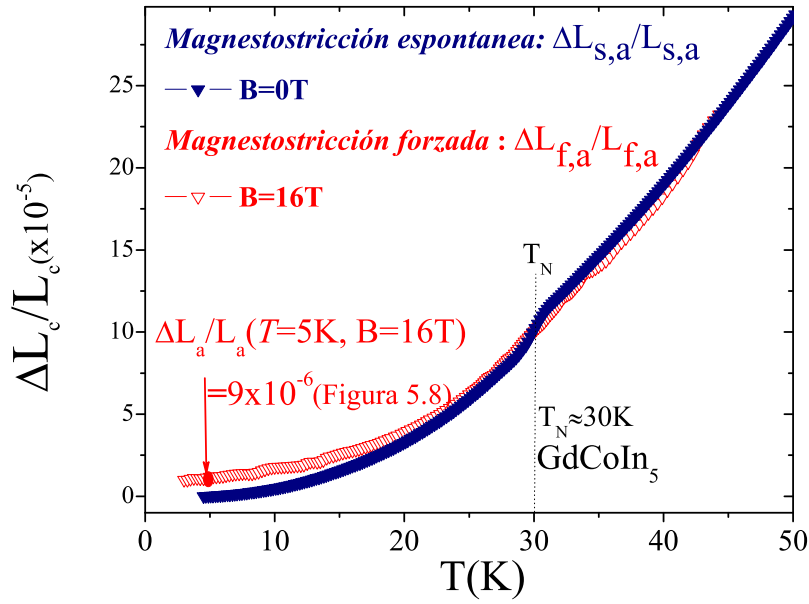


Figura 5.10: Magnetostricciones espontánea y forzada como función de la temperatura a lo largo del eje c en el $GdCoIn_5$.

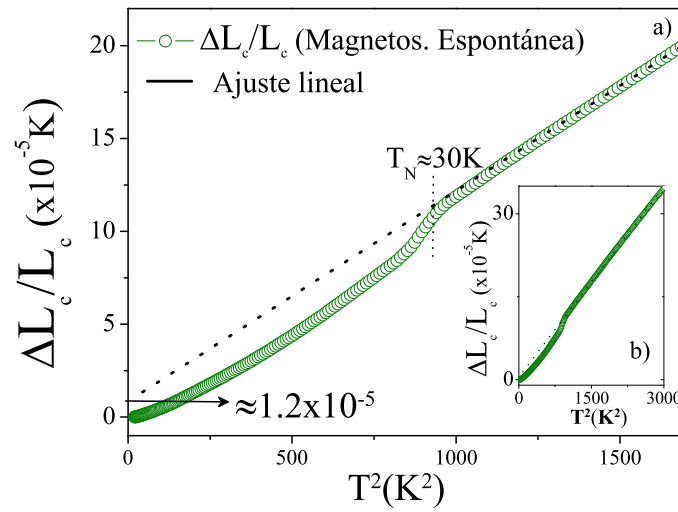


Figura 5.11: Magnetostricción espontánea a lo largo del eje c , como función cuadrática de la temperatura para el $GdCoIn_5$. a) $0 < T < 40K$
b) $0 < T < 55K$

ra, este resultado sugiere que es necesario realizar el ajuste lineal desde una temperatura mucho mayor a T_N . Por lo cual, el ajuste se realizó en el rango entre $55K < T < 80K$ donde se observó claramente la linealidad (figura 5.13). Este ajuste permite obtener la curva sin efectos magnetostrictivos y los valores de las magnetostricciones espontánea y total, $\Delta L_{s,a}/L_{s,a} = 34 \times 10^{-6}$ y $\Delta L_{f,a}/L_{f,a} = 45 \times 10^{-6}$, respectivamente. Al igual que en el $GdCoIn_5$ el valor positivo en la magnetostricción indica la dilatación del parámetro de red a .

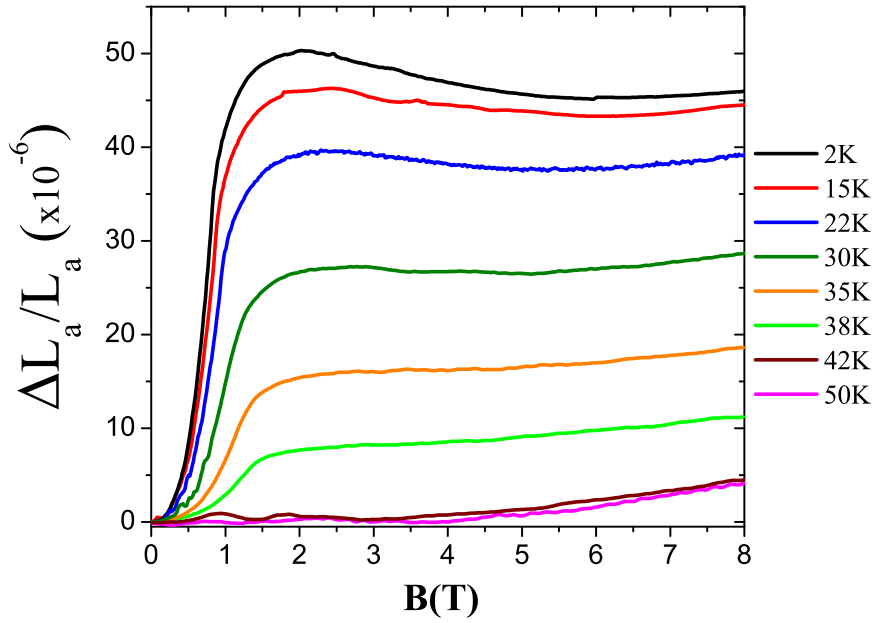


Figura 5.12: Magnetostricción forzada longitudinal a lo largo de a para el $GdRhIn_5$.

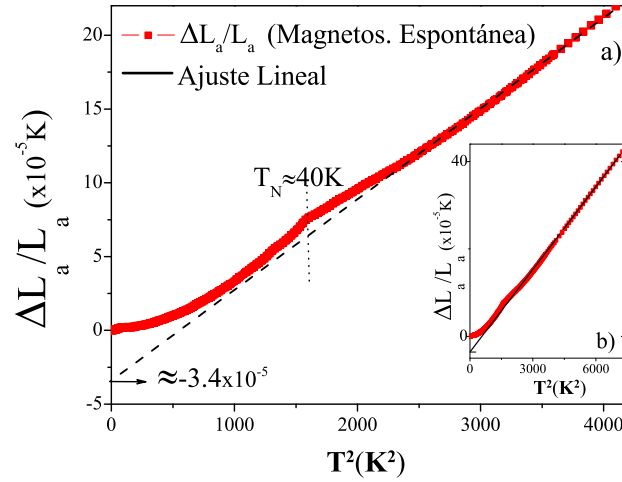


Figura 5.13: Magnetostricción espontánea a lo largo del eje a , como función cuadrática de la temperatura para el $GdRhIn_5$ a) $0 < T < 65K$ b) $0 < T < 85K$.

5.3. Magnetorresistencia

Se realizaron mediciones de resistencia eléctrica en el $GdCoIn_5$ con campos magnéticos aplicados a lo largo del eje a para $B=1T$, $8T$ y $16T$ (figura 5.14). Se observó de estas mediciones que la temperatura de transición T_N es prácticamente insensible al campo magnético. Para $B=16T$ esta temperatura cambia tan sólo $0.8K$. Este valor confirma la existencia de un campo de saturación elevado predicho por las simulaciones de magnetización realizadas con la técnica de Quantum Monte Carlo (apéndice B).

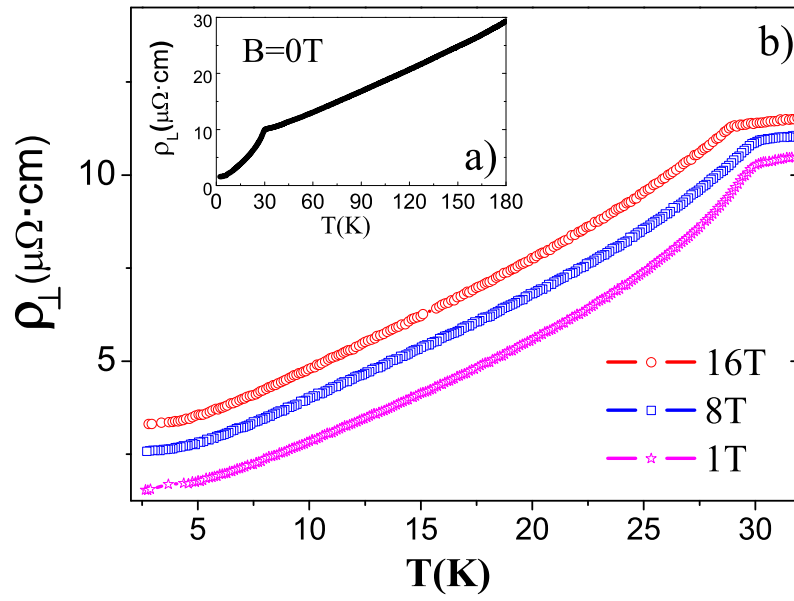


Figura 5.14: Resistividad en función de la temperatura para a) $B=0$, b) $B=1\text{T}$, 8T , 16T .

Existe un comportamiento interesante cuando se realizan mediciones de magnetorresistencia con barridos en campo hasta $B=16\text{T}$. Estas mediciones se realizaron para diferentes temperaturas con campos magnéticos aplicados a lo largo del eje c (ρ_{\parallel}) y perpendicular al eje c (ρ_{\perp}). Puede observarse de la figura 5.15 que ρ_{\perp} presenta una discontinuidad que es notoria para $B < 2\text{T}$ cuando $T < T_N$. Esta discontinuidad desaparece para las mediciones realizadas por encima de la temperatura de transición $T > T_N$.

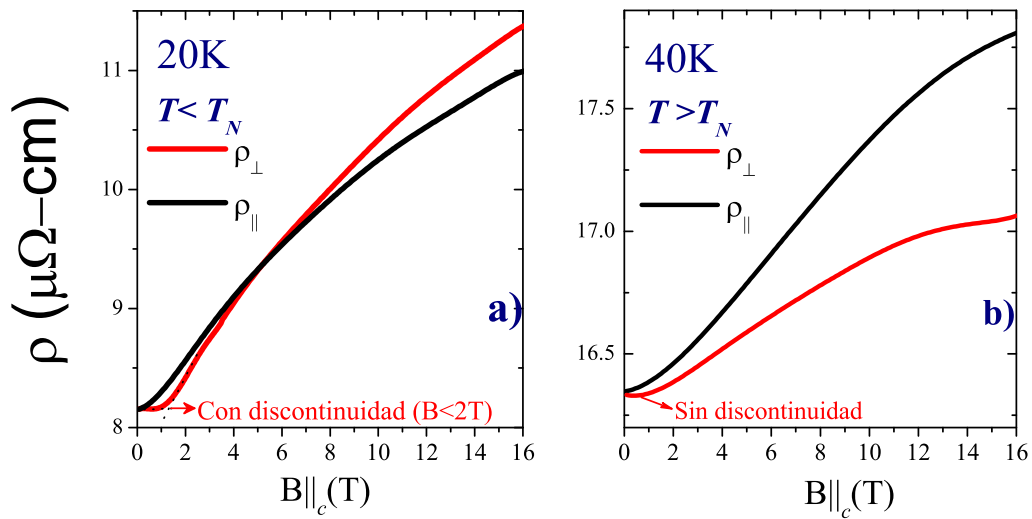


Figura 5.15: Magnetorresistencia para el GdCoIn_5 . a) $T=20\text{K}$ b) $T=40\text{K}$

5.4. Conclusiones

- Los monocristales estudiados presentan una marcada anisotropía magnética en el régimen ordenado ($T < T_N$) que pudo observarse a partir de las mediciones de susceptibilidad magnética. Esta anisotropía es más notoria para campos aplicados $B \leq 2T$ y disminuye a medida que aumenta el campo aplicado.

- De las mediciones presentadas para los sistemas $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$, la magnetostricción forzada es la medición más llamativa debido a que en todos los sistemas estudiados, presenta un efecto sumamente brusco cuando se realizan mediciones longitudinales a lo largo de a ó b y para $T < T_N$. Mientras que no se observaron cambios repentinos en las mediciones longitudinales a lo largo de c . Estos comportamientos son similares a los observados en otros sistemas tetragonales como el $GdNi_2B_2C$ y $GdAg_2$ [58, 60].

- Al realizar la diferencia entre los valores obtenidos de la medición de la magnetostricción forzada longitudinal a lo largo del eje a para $B=6T$ y $B=0T$ en todos los monocristales estudiados, se puede observar claramente que el efecto magnetostrictivo desaparece para $T > T_N$ en todos los casos. La normalización de este comportamiento, indica que este fenómeno puede estar asociado a un parámetro de orden en los sistemas estudiados.

- El desarrollo empírico realizado en este capítulo permitió construir la curva sin efectos magnetostrictivos y obtener las magnetostricciones espontánea y total en los sistemas de estudio. En todos los sistemas estudiados, los valores obtenidos para las magnetostricciones a lo largo del eje a son positivos. Como síntesis la figura 5.17 muestra las curvas de magnetostricción finales para el sistema $GdCoIn_5$.

Los valores que se obtuvieron del desarrollo empírico para las magnetostricciones de los diferentes sistemas están consignados en la tabla 5.3. Estos resultados son parámetros que se incluyen en el modelo de espines clásicos propuesto para comprender y reproducir los resultados de la magnetostricción (capítulo 6).

Sistema	Mag.. espontánea $\Delta L_{s,a}/L_{s,a} (\times 10^{-6})$	Mag. forzada ($B > 4T$) $\Delta L_{f,a}/L_{f,a} (\times 10^{-6})$	Mag. Total($B > 4T$) $\Delta L_{f,a}/L_{f,a} (\times 10^{-6})$
$GdCoIn_5$	25	20	45
$GdRhIn_5$	34	46	79

Tabla 5.3: Valores de la magnetostricción espontánea y forzada para los sistemas $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$.

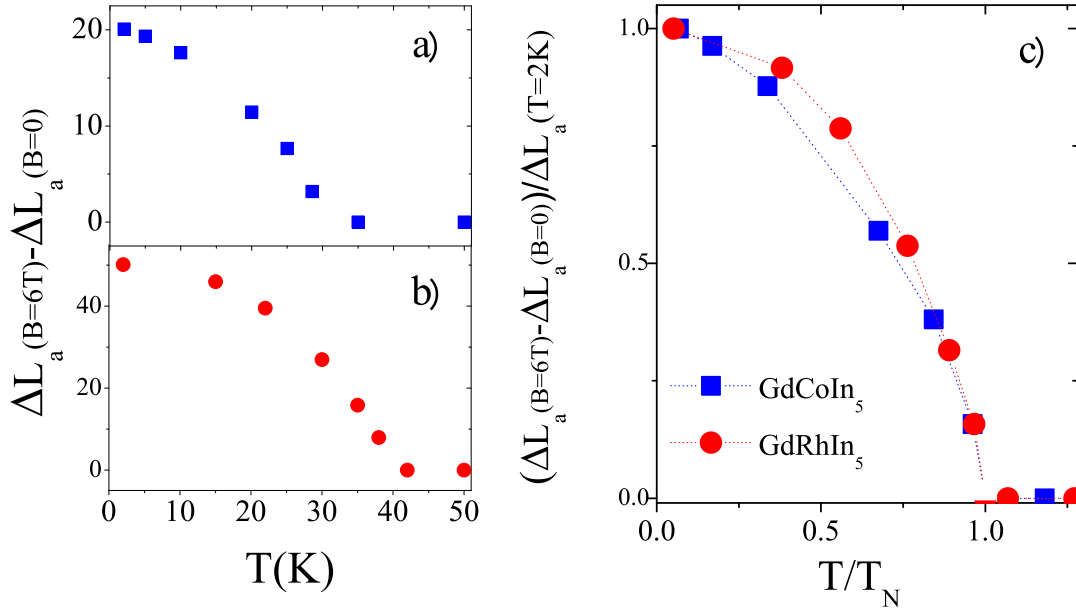


Figura 5.16: Diferencia de magnetostricción para los sistemas a) $GdCoIn_5$ y b) $GdRhIn_5$, donde $\Delta L_a(B=6T)$, $\Delta L_a(B=0T)$, son valores obtenidos de la medición experimental de la magnetostricción forzada longitudinal a lo largo del eje a . c) Diferencia de la magnetostricción de a) y b) normalizada.

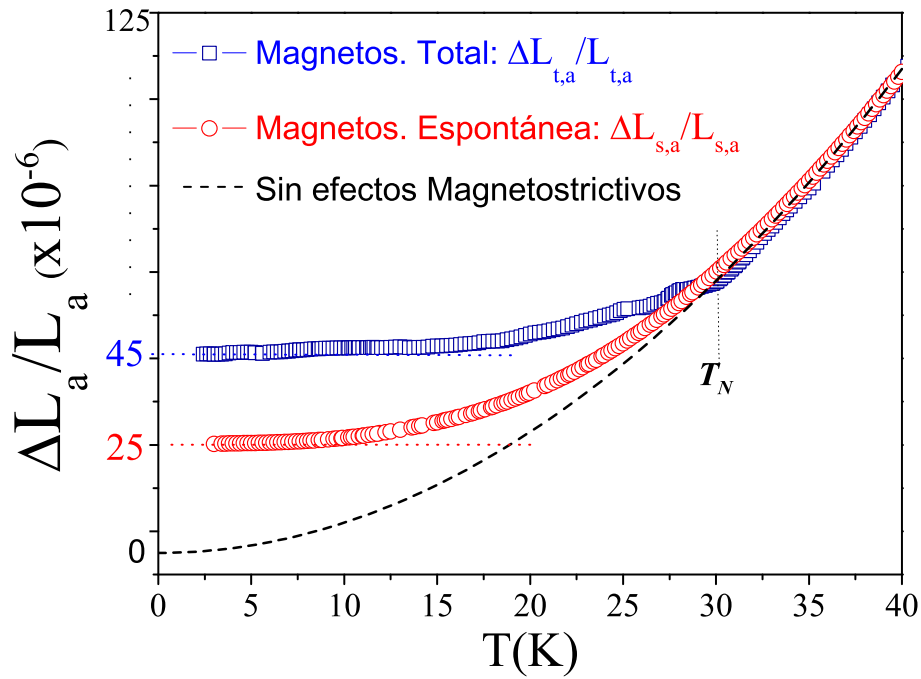


Figura 5.17: Resumen de las diferentes magnetostricciones en el $GdCoIn_5$.

Capítulo 6

Efectos Magnetoelásticos

“El día en que lo iban a matar, Santiago Nasar se levantó a las 5.30 de la mañana para esperar el buque en que llegaba el obispo.”

— Crónica de una muerte anunciada. Gabriel García Márquez, 1927-2014

Los sistemas de $GdCoIn_5$, $GdRhIn_5$ y $GdRh(Cd_xIn_{1-x})_5$ con $x=0.025$ presentaron comportamientos similares en las mediciones de magnetostricción (capítulo 5). La magnetostricción forzada longitudinal $\Delta L_a/L_a$ a lo largo del parámetro de red a ó b en función de un campo externo es la medición experimental más llamativa. Esta magnetostricción presenta un salto abrupto para campos entre $0 < B < 2T$ con $T < T_N$ y efectos casi nulos para $T \geq T_N$. A su vez las mediciones a lo largo del parámetro de red c no presentaron ningún cambio llamativo [139].

En el capítulo 4 las mediciones de susceptibilidad magnética mostraron que la mayor contribución magnética en los sistemas estudiados proviene de los iones de Gd^{3+} . De acuerdo con las reglas de Hund, el ión Gd^{3+} presenta un momento orbital nulo $L=0$ en su estado fundamental, lo que implica que las mediciones experimentales con campo aplicado no deberían depender de la dirección del campo (capítulo 2) [1]. Por este motivo la anisotropía magnética que se encuentra presente en las mediciones de magnetostricción no era de esperarse.

Sin embargo, como se mencionó en el capítulo 1, la anisotropía magnética ha sido reportada en diversos sistemas¹ a base de Gd [31, 40, 46, 56, 140]. La fuente de esta anisotropía no es única y en la mayoría de los estudios se sugiere que es un resultado de la interacción dipolar [43, 56, 69]. Comprender el origen de la anisotropía magnética en las tierras raras es un tema de continuo interés, debido especialmente a la variedad

¹ $GdAl_2$, $GdNi_2$, $GdIn_3$, $GdCu_2In$, GdP_2In , $GdNi_5$, Gd_2In , $GdCuAl$, $GdNiAl$, $GdCuSn$, $GdAg_2$, $Gd_2Ni_2B_2C$, $GdAu_2$, $GdNi$, $GdCu$, $GdPt$, $GdCu_2$, $GdZn_2$, Gd_3Ni , Gd_3Rh y Gd .

de sus aplicaciones [8].

El presente capítulo describe un modelo teórico que permite comprender y reproducir cuantitativamente las mediciones de magnetostricción forzada longitudinal.

El capítulo comienza resaltando la necesidad de contar con las herramientas de simulación para comprender las propiedades magnetoelásticas. Los modelos simples que permitieron describir la susceptibilidad magnética y el calor específico, no sirven para comprender la magnetostricción. Estos modelos no incluyeron deformaciones, ni acoplamientos con la red. Este capítulo tiene por objetivo presentar un modelo más complejo que permite describir las mediciones de magnetostricción.

El presente capítulo describe los parámetros fundamentales que son necesarios en el modelo para obtener resultados óptimos. Posteriormente, se presentará la validación del modelo propuesto y sus resultados son comparados con las mediciones de magnetostricción. Se realiza un análisis crítico de las contribuciones a la energía que deben estar presentes en el modelo y sus posibles interpretaciones. Aunque el capítulo se centra en discutir el comportamiento magnetoelástico para el $GdCoIn_5$ posteriormente la validación del modelo se extiende a los sistemas $GdRhIn_5$ y $GdRh(Cd_xIn_{1-x})_5$.

6.1. Importancia del modelo

Los experimentos de magnetostricción utilizando el método capacitivo presentan resoluciones de hasta $\Delta L_a/L_a \approx 10^{-9}$. Estos cambios en deformaciones están por debajo de la resolución de la difracción de rayos X (DRX), las cuales sólo permiten medir con resoluciones de $\Delta L_a/L_a \approx 10^{-4}$ (capítulo 3, tabla 3.1). Como ejemplo en los estudios realizados por E. Granados y colaboradores, se utilizaron rayos X de alta precisión de un sincrotrón (LNLS)² en compuestos de $GdRhIn_5$ con definiciones de hasta $\Delta L_a/L_a \approx 10^{-4}$ [29, 30]. La precisión de los resultados de magnetostricción presentados en esta tesis son la única evidencia de que los sistemas estudiados presentan un cambio de estructura cristalina tetragonal a ortorrómbica. La deformación sutil encontrada es del orden de $\Delta L_a/L_a \approx 10^{-5}$ [139].

Los sistemas estudiados tienen una gran variedad de interacciones magnéticas. Esto implica muchas variables a considerar. Proponer un modelo teórico y realizar simulaciones de la magnetostricción es una herramienta útil para interpretar la física presente en los sistemas estudiados.

²LNLS-Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Brasil

En este capítulo se desarrolla un modelo teórico para explicar las mediciones experimentales de magnetostricción en los sistemas $RMIn_5$. Se mostrará que cuando el modelo propuesto contiene los ingredientes adecuados se podrán reproducir exitosamente nuestros experimentos.

Se han publicado diversos estudios que permiten comprender el comportamiento magnético de los sistemas fuertemente correlacionados [1, 9, 60, 141, 142]. Los modelos propuestos incluyen un hamiltoniano de la forma:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{ex} + \mathcal{H}_{Dip} + \mathcal{H}_{CEF} + \mathcal{H}_z \quad (6.1)$$

donde los hamiltonianos \mathcal{H}_{ex} , \mathcal{H}_{Dip} , \mathcal{H}_{CEF} y \mathcal{H}_z , hacen referencia a la interacción de intercambio, la interacción dipolar, campo cristalino e interacción Zeeman, respectivamente.

Desafortunadamente, los modelos enfocados a comprender las mediciones de magnetostricción son pocos. Esto es debido a que se tratan de distorsiones muy pequeñas y sus experimentos no son de fácil acceso [17, 21, 22, 53, 70].

6.2. Presentación del modelo

La magnetostricción es una medición indirecta de las interacciones entre los momentos magnéticos y la red atómica. Para comprender los efectos observados en la magnetostricción es necesario proponer un modelo que incluya tanto las contribuciones a la energía debido a los momentos magnéticos como las deformaciones asociadas a la red.

Las mediciones de susceptibilidad magnética mostraron que es el ión de Gd^{3+} quien hace casi en su totalidad la contribución magnética a los sistemas estudiados (capítulo 4) [32, 136]. Como el ión de Gd^{3+} tiene un espín grande, se construyó un modelo con espines clásicos que se encuentran ubicados en un arreglo tridimensional (capítulo 2). Este arreglo posee los parámetros de red reales de los sistemas en estudio (sección 6.2.1) y utilizó cálculos con sistemas entre $N=6^3$ y $N=22^3$ espines.

Se busca modelar los cambios macroscópicos relativos $\Delta L/L$ obtenidos por la técnica de dilatometría, proponiendo una deformación microscópica homogénea del parámetro de red a . Se cumple entonces la igualdad $\Delta L_a/L_a = \Delta a/a$.

La energía total propuesta dependerá de las deformaciones δ en los parámetros de red a, b, c :

$$E_{Tot}(\delta a, \delta b, \delta c) = \mathcal{E}_D(\delta a, \delta b, \delta c) + \mathcal{E}_{CEF}(\delta a, \delta b, \delta c) + \mathcal{E}_{ex}(\delta a, \delta b, \delta c) + \mathcal{E}_{el}(\delta a, \delta b, \delta c) + \mathcal{E}_z \quad (6.2)$$

donde las contribuciones a la energía del sistema: \mathcal{E}_D , \mathcal{E}_{CEF} , \mathcal{E}_{ex} , \mathcal{E}_{el} , \mathcal{E}_z indican la energía dipolar, la energía debida al campo cristalino, la energía de intercambio, la energía elástica y la energía Zeeman, respectivamente.

En este capítulo, se ha utilizado la notación de energía magnetoelástica \mathcal{E}_{me} para indicar las contribuciones magnéticas a la energía total que dependen de la posición espacial de los momentos magnéticos:

$$\begin{aligned} E_{Tot}(\delta a, \delta b, \delta c) &= \mathcal{E}_{me}(\delta a, \delta b, \delta c) + \mathcal{E}_{el}(\delta a, \delta b, \delta c) + \mathcal{E}_z \\ E_{me}(\delta a, \delta b, \delta c) &= \mathcal{E}_D(\delta a, \delta b, \delta c) + \mathcal{E}_{CEF}(\delta a, \delta b, \delta c) + \mathcal{E}_{ex}(\delta a, \delta b, \delta c) \end{aligned}$$

Las diferentes energías se definieron en el capítulo 2. Sin embargo, a continuación se enunciarán brevemente. La energía dipolar entre los momentos magnéticos S_i y S_j es:

$$\mathcal{E}_D(\delta a, \delta b, \delta c) = \sum_{i>j} \frac{16,8K}{(r_{ij}/a_0)^3} \left[\hat{S}_i \cdot \hat{S}_j - \frac{3}{r_{ij}^2} (\hat{S}_i \cdot r_i)(\hat{S}_j \cdot r_j) \right] \quad (6.3)$$

donde $r_{ij} = r_i(\delta a, \delta b, \delta c) - r_j(\delta a, \delta b, \delta c)$ y a_0 es el radio atómico de Bohr.

La energía debido al campo cristalino presenta una contribución debido a la existencia de deformaciones en el plano xy (capítulo 2).

$$\mathcal{H}_{CEF}^{me}(xy) = 2A[(J_x^2 - J_y^2)(\delta_{xx} - \delta_{yy})] \quad (6.4)$$

donde δ_ι son las deformaciones a lo largo de la dirección ι ($\iota = x, y$), J_i es la proyección del momento angular a lo largo de i y A es un parámetro libre en el modelo final.

En una primera aproximación la energía de intercambio no dependerá de las distancias entre espines. Sin embargo, el modelo final incluirá la deformación en los parámetros de red y esta deformación afectará las interacciones magnéticas entre espines (capítulo 2, sección 2.1):

$$\mathcal{E}_{ex}(\delta a, \delta b, \delta c) = - \sum_{ij}^N \mathcal{J}_{ij}(r_{ij}) \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \quad (6.5)$$

donde $r_{ij} = r_i(\delta a, \delta b, \delta c) - r_j(\delta a, \delta b, \delta c)$.

La energía elástica se definió como:

$$\mathcal{E}_{el}(\delta a, \delta b, \delta c) = \frac{1}{2} C_{el} \sum_i (\delta a_i^2 + \delta b_i^2 + \delta c_i^2) \quad (6.6)$$

donde C_{el} es la constante elástica del resorte y en el modelo propuesto se ha incorporado su valor como un parámetro fijo. Como se verá mas adelante, el valor utilizado para C_{el} es consistente con los valores obtenidos para otros sistemas de la familia $RMIn_5$ (sección 6.2.1).

Por último, la energía Zeeman esta definida como:

$$\mathcal{E}_z = -g_s \mu_B \sum_i \hat{S}_i \cdot B \quad (6.7)$$

donde g_s el factor giromagnético y μ_B es el magnetón de Bohr.

6.2.1. Parámetros iniciales

Las diferentes contribuciones a la energía total (ecuaciones 6.3-6.7) contienen algunos parámetros constantes, los cuales se han denotado como parámetros iniciales. Sí más adelante no se especifica explícitamente otros valores significa que se utilizaron los denominados parámetros iniciales:

- Parámetros de red: a , b y c :

Los parámetros de red a , b y c , se determinaron utilizando la técnica de difracción de rayos X (capítulo 4). Sus valores se encuentran consignados en la tabla 6.1.

<i>Sistema</i>	a_0 (Å)	c_0 (Å)
<i>GdCoIn₅</i>	4.568(3)	7.469(2)
<i>GdRhIn₅</i>	4.651(8)	7.467(6)

Tabla 6.1: Parámetros de red obtenidos para los sistemas *GdCoIn₅* y *GdRhIn₅*.

- Constantes de acoplamiento $\mathcal{J}(r_{ij})$:

Se utilizaron las constantes \mathcal{J} definidas en el capítulo 4 (tabla 6.2). Estas constantes se identificaron hasta el quinto vecino, pero las interacciones con los primeros vecinos (hasta terceros vecinos) son las que realizan la mayor contribución a la energía de intercambio [28].

\mathcal{J}	$GdCoIn_5(K)$	$GdRhIn_5(K)$
\mathcal{J}_0	1.31	1.21
\mathcal{J}_1	1.65	1.74
\mathcal{J}_2	0.47	1.43
\mathcal{J}_3	0.05	-0.10
\mathcal{J}_4	-0.11	-0.15

Tabla 6.2: Constantes de acoplamiento obtenidas para los sistemas de $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$.

Como se mencionó en el capítulo 2, las constantes de acoplamiento se ven afectadas por la distancia entre los momentos magnéticos. El modelo final utilizado muestra que existe una dependencia de las constantes $\mathcal{J}(r_{ij})$ con las deformaciones de la red.

- Constante Magnetoelástica A :

Cálculos realizados por J. Fernandez y A. Aligia evidenciaron que existe una contribución al hamiltoniano por parte de los efectos del campo cristalino en el sistema $GdCoIn_5$ (ecuación 6.4). Estos estudios determinaron el valor de la constante $A \sim 0.4K/\text{\AA}$ (apéndice A). Sin embargo, en el modelo final el valor de A es un parámetro ajustable y difiere un poco del propuesto inicialmente.

- Constantes elásticas C_{el} :

En compuestos pertenecientes a la familia $RMI n_5$ se han realizado estudios donde se han determinado sus constantes elásticas. En particular, son los sistemas a base de Cerio ($R=Ce$) los más estudiados de esta familia. A partir de los valores reportados por R.S. Kumar y colaboradores [143, 144], para los sistemas de $CeRhIn_5$ - $CeCoIn_5$ y aproximando el tensor de deformaciones a sólo deformaciones lineales, se determinó que el valor de la constante elástica para una deformación a lo largo del eje a es $C_{el}=70000K/\text{\AA}^2$ (apéndice D).

6.3. Configuraciones de espines en el estado fundamental sin distorsiones

Las mediciones de susceptibilidad magnética mostraron que todos los sistemas estudiados coinciden con ordenamientos antiferromagnéticos (AFM) y que sus momentos magnéticos se encuentran ubicados en el plano basal (capítulo 4). Esto es consistente con diferentes publicaciones que manifiestan que las familia $RMI n_5$ son en su mayoría arreglos AFM [28] [72]. Sin embargo, para obtener el nivel de detalle que se desea, debe ser definido con claridad el tipo de ordenamiento AFM.

Estudios realizados en la referencia [30] en $GdRhIn_5$ no encontraron evidencia de distorsión alguna en los parámetros de red del sistema. Estos estudios mostraron que se conservaba la estructura tetragonal del sistema ($a_0=b_0$). De forma similar la referencia [31] estudió este sistema y ambos estudios coinciden en afirmar que los ordenamientos AFM presentes en el $GdRhIn_5$ son tipo cadenas AFM (C-AFM). Particularmente, la referencia [30] especifica que los espines se encuentran paralelos a x ó y (ejes a y b , respectivamente). En este escrito este tipo de ordenamientos se han nombrado de la forma: C-AFM $_{x(x)}$ y C-AFM $_{y(y)}$. Estos arreglos son las condiciones iniciales para el modelo propuesto. Sin embargo, es posible que existan otras configuraciones de espines C-AFM (figura 6.1) que pueden ser compatibles con los experimentos de magnetostricción (capítulo 5).

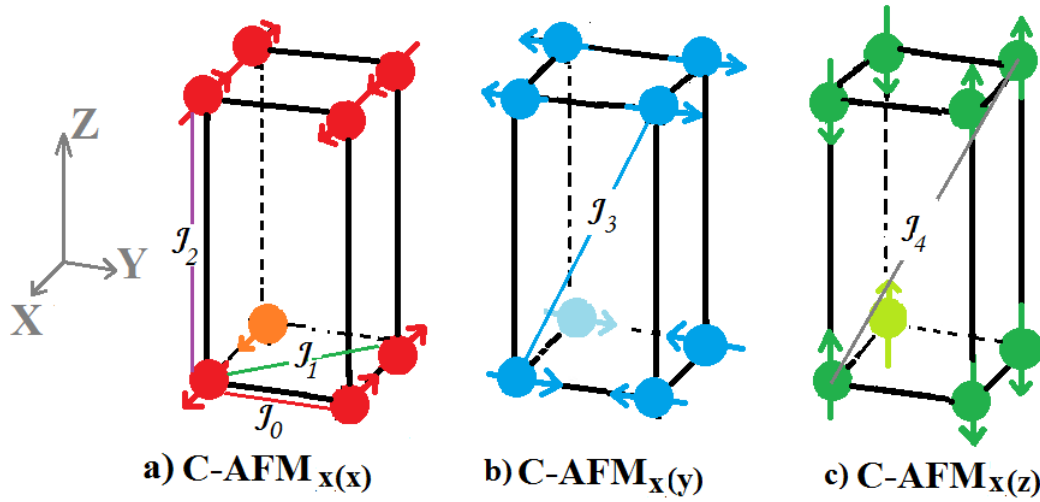


Figura 6.1: Diferentes ordenamientos C-AFM $_{x(x,y,z)}$

En primera instancia, se estudiarán los órdenes compatibles con las interacciones propuestas en un sistema sin deformaciones. Posteriormente, el estudio se extenderá al sistema con deformaciones³.

Al ignorar la distorsión en los parámetros de red, se tiene que la energía total sólo esta conformada por la energía de intercambio (\mathcal{E}_{ex} -ecuación 6.5) y la energía dipolar (\mathcal{E}_D -ecuación 6.3).

◦ Energía de intercambio sin distorsión en la red, despreciando la contribución dipolar: \mathcal{E}_{ex}

Al utilizar la ecuación 6.5 para el arreglo C-AFM $_{x(x)}$ de la figura 6.1 se obtiene que el aporte a la energía magnética de la interacción a primeros vecinos \mathcal{J}_0 es nula. La

³Sí las variables δa , δb ó δc no se indican explícitamente significa que su valor es nulo.

cancelación de esta contribución a primeros vecinos, se debe a que existe un aporte $\mathcal{J}_0 S^2$ proveniente de los espines paralelos en la dirección x que se anula con la contribución de los espines antiparalelos en la dirección y , $-\mathcal{J}_0 S^2$. Este comportamiento es igual en las otras configuraciones C-AFM de la figura 6.1. De acuerdo con este planteamiento la energía debida a las interacciones de intercambio para todos los arreglos C-AFM de la figura 6.1 es:

$$\mathcal{E}_{ex} = -N(2\mathcal{J}_1 + \mathcal{J}_2 - 4\mathcal{J}_4)S^2 \quad (6.8)$$

Sólo evaluar la energía de intercambio, provocará múltiples estados degenerados en el nivel fundamental. Además, se debe considerar la presencia de otros ordenamientos debido a la simetría tetragonal del sistema. Es decir, la existencia de un arreglo denominado C-AFM $_{x(x)}$ por simetría debe tener la misma energía que un arreglo C-AFM $_{y(y)}$. De igual forma, una configuración C-AFM $_{x(z)}$ implica que también coexiste un arreglo con la misma energía C-AFM $_{y(z)}$ y así sucesivamente. Otra simetría presente en la cual los arreglos tienen la misma energía, existe cuando hay una rotación global homogénea de los espines en 4π . En esta rotación no se afectan las correlaciones entre los espines y por lo tanto la energía no se modifica.

No obstante, las configuraciones de espines mencionadas anteriormente, no son las únicas configuraciones de espines con la misma energía. Para visualizar otro tipo de arreglo, se define un ángulo θ en el plano xy . Este ángulo indica la rotación simultánea de todos los espines y en conjunto conservan el ordenamiento AFM a segundos vecinos. Realizar esta rotación permite ir desde la configuración C-AFM $_{x(x)}$ al arreglo C-AFM $_{y(y)}$ (figura 6.2). En función de esta notación una configuración C-AFM $_{x(x)}$ estará representado por $\theta=0$, mientras que el arreglo C-AFM $_{y(y)}$ por $\theta=\pi/2$. Existen múltiples arreglos- θ que presentan la misma energía de intercambio (ecuación 6.8).

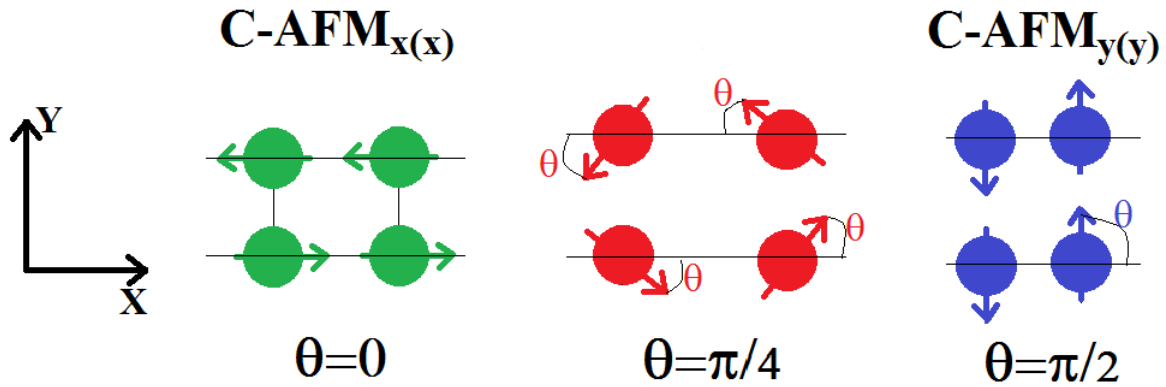


Figura 6.2: Configuraciones de espín denominadas arreglos- θ

Al considerar solamente la energía de intercambio se encuentra que el estado fun-

damental esta altamente degenerado (ecuación 6.8). El valor de esta energía por sitio utilizando las interacciones hasta el tercer vecino y las constantes de intercambio definidas en la tabla 6.2 es del orden $\mathcal{E}_{ex}/N \sim -47K$. Esta energía representa la mayor contribución a la energía total del sistema (ecuación 6.2).

◦ Energía dipolar sin distorsiones en la red: \mathcal{E}_D

Esta energía presenta un valor mucho menor que la energía de intercambio \mathcal{E}_{ex} [145]. Aún así esta energía baja la degeneración del estado fundamental, el cual se encuentra altamente degenerado si sólo se considera la \mathcal{E}_{ex} . Algunos valores de la energía dipolar para los arreglos mostrados en la figura 6.1 son consignados en la tabla 6.3.

Tipo de Arreglo	$\mathcal{E}_d(K)$
C-AFM $_{x(x)}$	-0.8165
C-AFM $_{x(y)}$	0.8917
C-AFM $_{x(z)}$	-0.0752

Tabla 6.3: Energía dipolar por sitio para diferentes arreglos C-AFM.

Es posible observar de esta tabla que de las configuraciones propuestas es la configuración de espines C-AFM $_{x(x)}$ la que presenta la menor energía.

Sin embargo, es necesario realizar un estudio más detallado de la energía dipolar para otras configuraciones de espines C-AFM. Para lograrlo, se utilizaron los ángulos de rotación ζ , Υ y θ . Todos estos ángulos permiten una rotación simultánea de todos los espines y en conjunto conservan el ordenamiento AFM a segundos vecinos.

El ángulo ζ permite la rotación de todos los espines en el plano xz . Variar este ángulo entre $\pi/2 < \zeta < -\pi/2$ proporciona una comparación directa entre la energía dipolar para los arreglos C-AFM $_{x(z)}$ con $\zeta=\pi/2$ y C-AFM $_{x(x)}$ con $\zeta=0$ (figura 6.3).

El ángulo Υ por su parte, se encuentra en el plano xy y su variación entre $\pi/2 < \Upsilon < -\pi/2$, posibilita la rotación de espines desde un arreglo C-AFM $_{x(y)}$ a un arreglo C-AFM $_{x(x)}$ (figura 6.4). Al comparar las energías dipolares de las figuras 6.3 - 6.4, se observa que el menor valor se presenta cuando los espines se encuentran en el plano xy .

El ángulo θ definido anteriormente puede rotar entre $0 < \theta < 2\pi$ y todo el abanico posible de valores θ es lo que se ha denominado arreglos- θ . La figura 6.5, muestra la energía dipolar obtenida para los arreglos- θ utilizando diferentes cantidades de espines

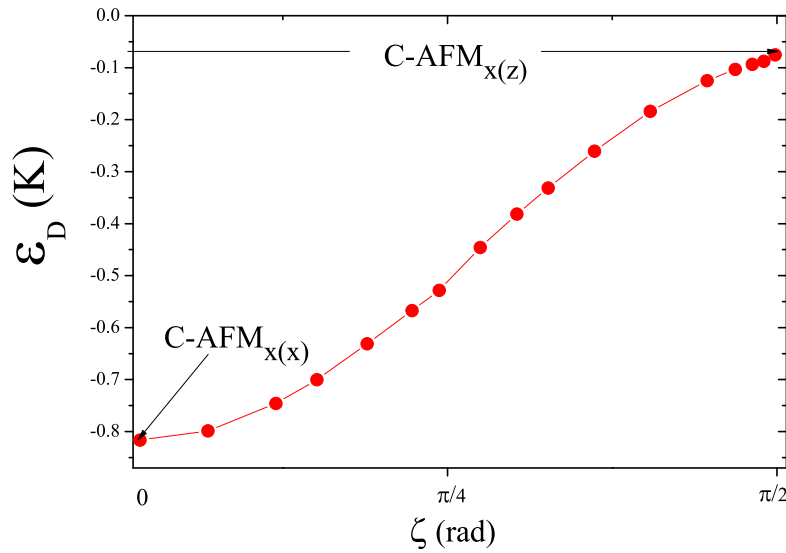
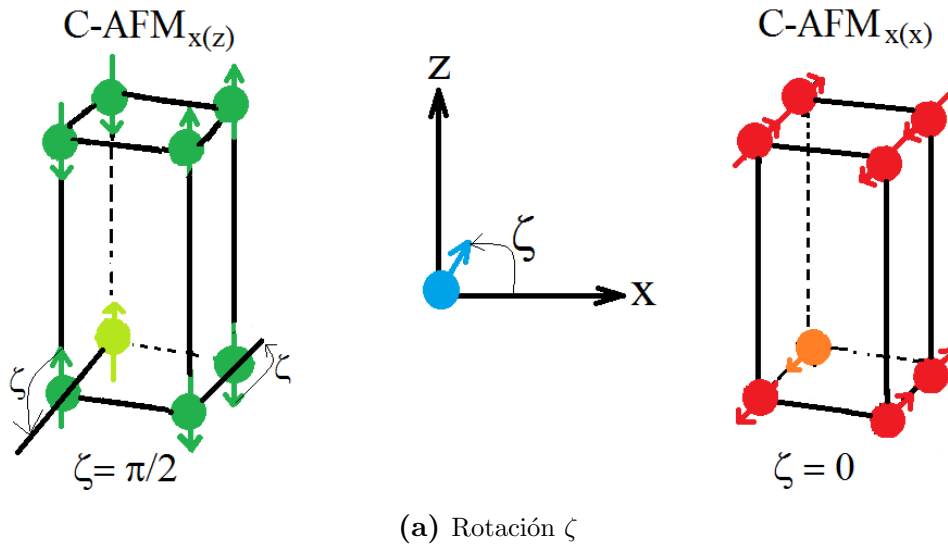


Figura 6.3: Energía dipolar al rotar una configuración C-AFM_{*x(z)*} en el plano *xz*

$N=\mathcal{L}^3$. Estos valores varían desde $N=6^3$ espines hasta $N=22^3$ espines. Para $N=6^3$ el rango de variación en la energía dipolar es de $\sim 6 \times 10^{-4} \text{K}$, mientras que para valores de $N \geq 10^3$ el cambio presentado en la energía dipolar es de $< 4 \times 10^{-5} \text{K}$.

Al realizar la extrapolación de la energía dipolar para diferentes N se obtiene que rápidamente la energía converge a un valor independiente de θ (figura 6.6). El parámetro N es común para todas las simulaciones realizadas y es deseable que sea lo más pequeño posible. Un menor valor de N en las simulaciones posibilita disminuir los tiempos de ejecución. Las simulaciones de este trabajo utilizaron $N=12^3$ espines, este valor permite realizar simulaciones rápidas con energías convergidas.

La figura 6.6b compara las energías dipolares entre los arreglos- θ y las rotaciones

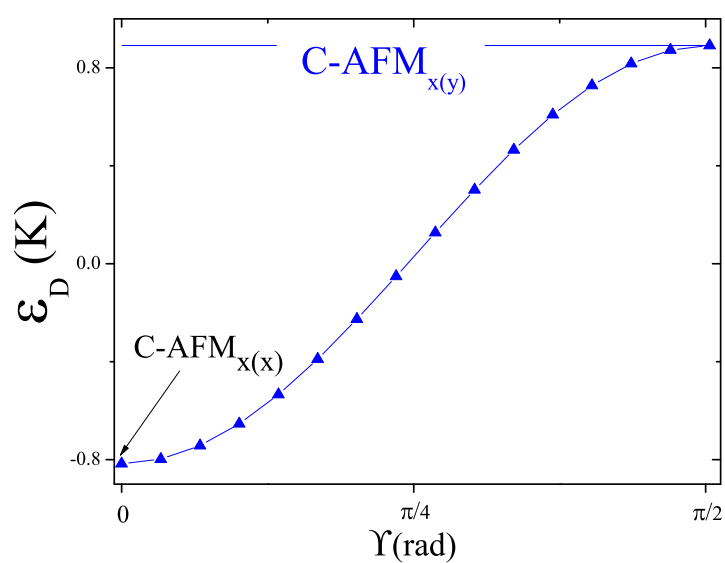
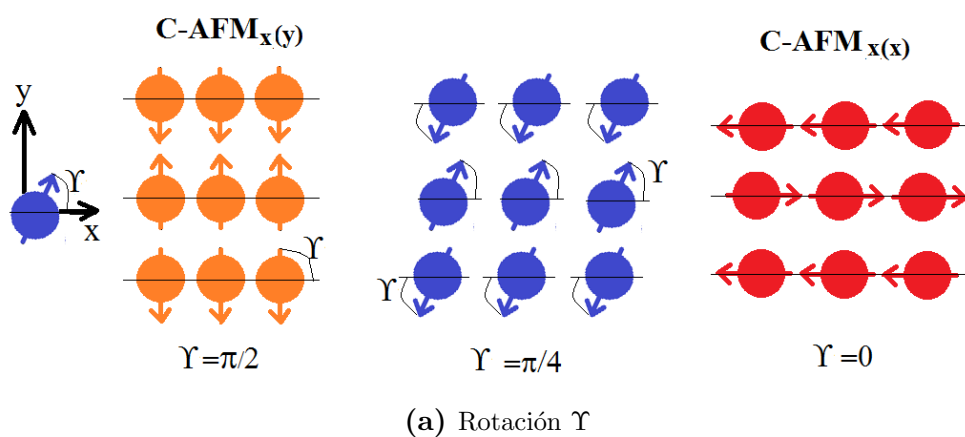


Figura 6.4: Energía dipolar al rotar una configuración $\text{C-AFM}_{x(y)}$ en el plano xy

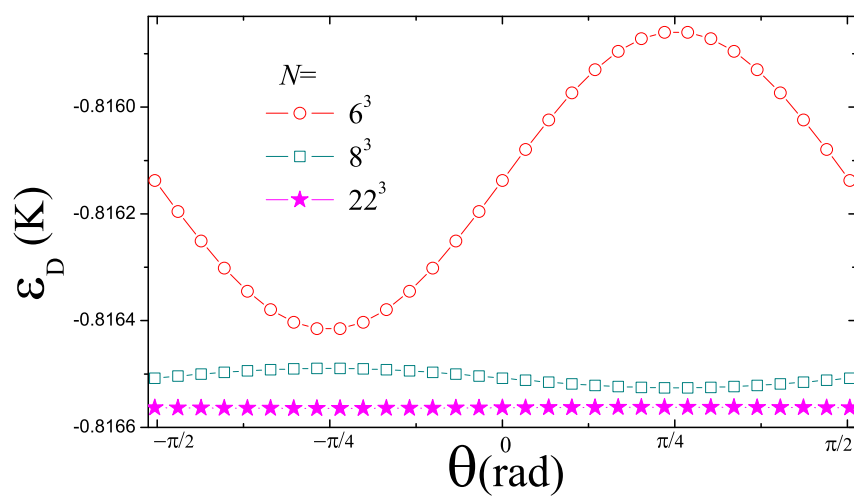


Figura 6.5: Energía dipolar de los arreglos- θ variando la cantidad de espines N

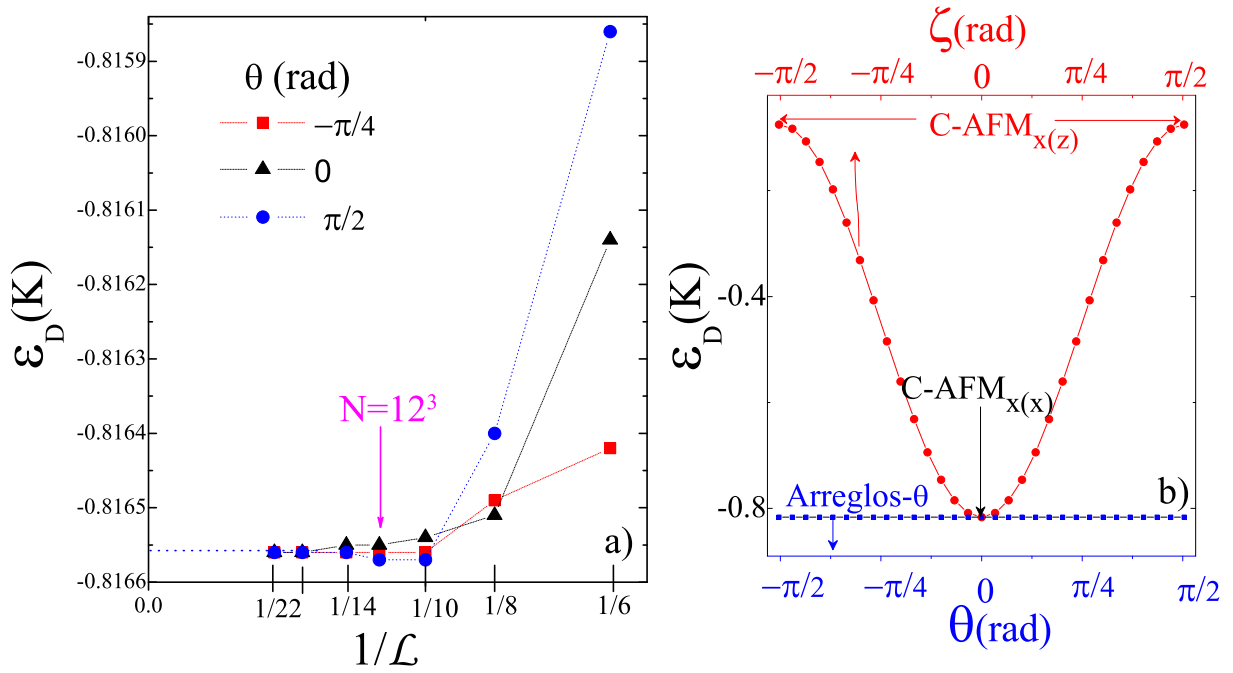


Figura 6.6: a) Extrapolación de la energía dipolar para algunos arreglos- θ . b) energías dipolares para los arreglos con rotaciones ζ y arreglos- θ , con $N=12^3$ espines.

ζ con $N=12^3$. Esta comparación se realiza para visualizar como la energía dipolar de los arreglos- θ es un estado altamente degenerado. La adecuada observación de este comportamiento sólo depende de elegir correctamente la cantidad de espines N que se utilizan en el modelo.

Al realizar la minimización de la energía total sin distorsiones, se encuentra que son las configuraciones que hemos definido como arreglos- θ las que presentan la menor energía con $\mathcal{E}_0 = -46.991\text{K}$ ($\mathcal{E}_0 = \mathcal{E}_{ex} + \mathcal{E}_D$). Aunque los arreglos- θ incluyen las configuraciones C-AFM_{x(x)} y C-AFM_{y(y)} éste es un estado fundamental altamente degenerado. Experimentalmente, se observó sólo la existencia de los los arreglos C-AFM_{x(x)} y C-AFM_{y(y)} [30]. Se plantea entonces incorporar una deformación en los parámetros de red que permitan romper la degeneración del estado fundamental para obtener solamente las configuraciones de espines C-AFM_{x(x)} y C-AFM_{y(y)}.

6.4. Configuraciones de espines en el estado fundamental con distorsiones

La magnetostricción es una medición de la relación existente entre las deformaciones de la celda base y las interacciones magnéticas. Por tal motivo, se analizará el efecto que tiene una deformación en las diferentes energías que hacen parte del término

magnetoelástico. La incorporación de esta deformación permitirá comprender las mediciones de magnetostricción y romper la degeneración del estado fundamental.

El modelo propuesto incluye una distorsión homogénea en la red, la cual permite explorar los cambios en la energía y en la configuración de espines. Se definen las distorsiones $\delta a = a - a_0$, $\delta b = b - b_0$ y $\delta c = c - c_0$, las cuales corresponden a las deformaciones en los parámetros de red iniciales a_0 , b_0 y c_0 , respectivamente (figura 6.7).

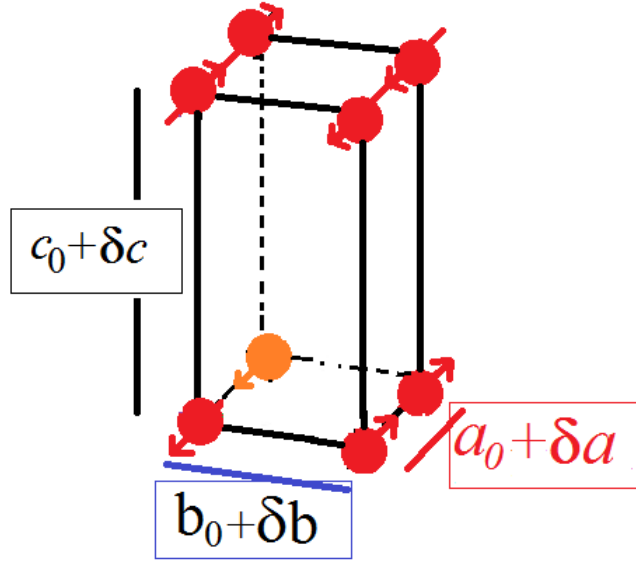


Figura 6.7: Deformaciones en la celda tetragonal base.

6.4.1. Energía Dipolar

Diferentes publicaciones han mostrado que la interacción dipolar es la principal responsable de la anisotropía magnética observada en los sistemas a base de Gd [1, 29, 145]. Por tal motivo, en el modelo planteado la energía dipolar es la primera en considerarse.

Como primera aproximación, se propone una deformación δa que posibilite dilatar o contraer el parámetro de red a_0 ($-2 \times 10^{-3} \text{Å} < \delta a < 2 \times 10^{-3} \text{Å}$). Al incluir la energía de intercambio⁴ se obtiene que si la deformación contrae el parámetro de red a_0 ($\delta a < 0$) los espines preferirían organizarse con un orden tipo C-AFM _{$x(x)$} ($\theta=0$). Entretanto si el parámetro de red a_0 se dilata ($\delta a > 0$) es el arreglo C-AFM _{$y(y)$} ($\theta=\pi/2$) el que se favorece (figura 6.8).

Para deformaciones pequeñas se observa que la energía dipolar presenta una dependencia lineal con la deformación δa (figura 6.8). Así que se estudiará el cambio de

⁴Con interacciones hasta el tercer vecino. Esta energía por el momento no depende de las deformaciones de red, es un valor constante (ecuación 6.8).

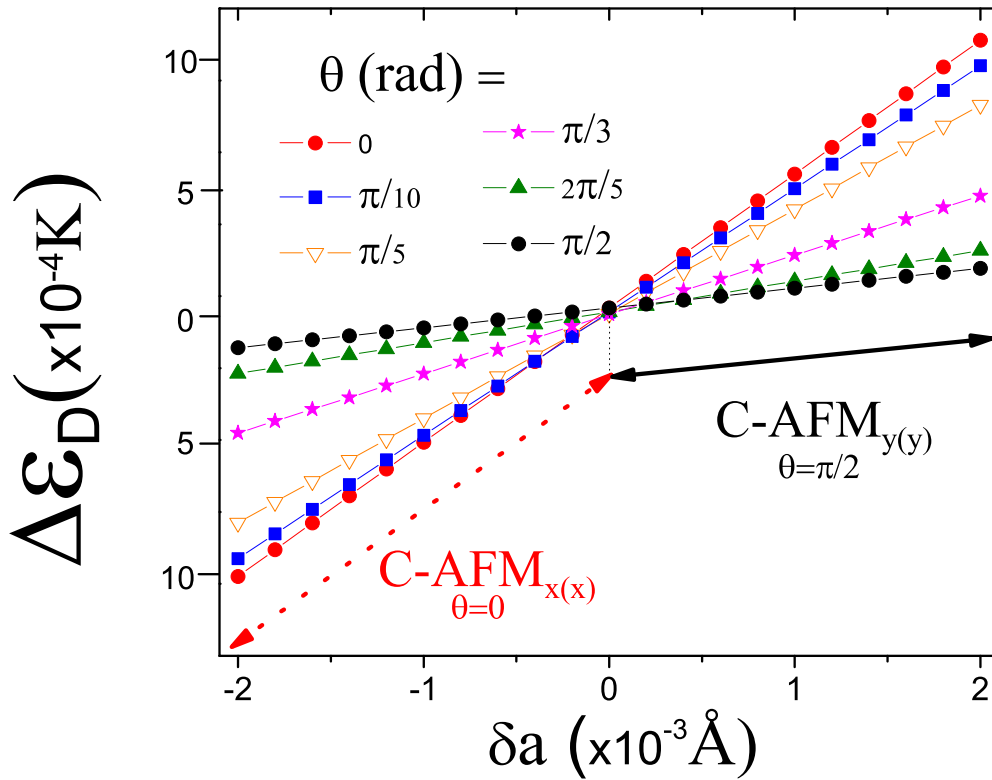


Figura 6.8: Comportamiento de la energía dipolar en función de la deformación δa . La energía de intercambio no depende de las deformaciones. Se han utilizado los parámetros de red en tabla 6.1, donde $\Delta\mathcal{E}_D = \mathcal{E}_D(\delta a) - \mathcal{E}_D(\delta a=0)$

la energía dipolar frente a una deformación en el parámetro de red a con un valor arbitrario de $\delta a = 2 \times 10^{-3} \text{Å}$, que permite despreciar efectos de tamaño finito en una red de $N=12^3$ espines⁵. El comportamiento de la energía dipolar de los arreglos- θ frente a esta deformación es mostrada en la figura 6.9. La diferencia de energía dipolar entre los arreglos- θ presenta un máximo del orden $\Delta\mathcal{E}_D \sim 1 \times 10^{-3} \text{K}$ y la menor energía dipolar favorece una configuración⁶ C-AFM $_{y(y)}$ con $\theta = \pi/2$ (figura 6.9). La derivada de la energía dipolar con respecto a δa es del orden $\partial\mathcal{E}_D/\partial\delta a \sim 0.5 \text{K/Å}$ (figura 6.9). La tabla 6.4 permite la comparación entre energías dipolares y sus derivadas para otras configuraciones de espín con deformaciones realizadas en el parámetro de red a o b .

La expresión de la energía total del sistema incluyendo sólo la deformación δa a primer orden esta dada por:

$$\mathcal{E}_{Tot}(\delta a) = \mathcal{E}_{ex}(\delta a = 0) + \mathcal{E}_D(\delta a = 0) + \frac{d\mathcal{E}_D}{d\delta a} \delta a + \frac{1}{2} C_{el} \delta a^2$$

⁵En este caso, se esta considerando que las deformaciones de los parámetros de red b y c son nulas: $\delta b=0$ y $\delta c=0$ respectivamente.

⁶Debido a la simetría del tetragonal del sistema, si la deformación se realiza sólo en el parámetro de red b , es el arreglo CAFM $_{x(x)}$ ($\theta=0$) quien se beneficia.

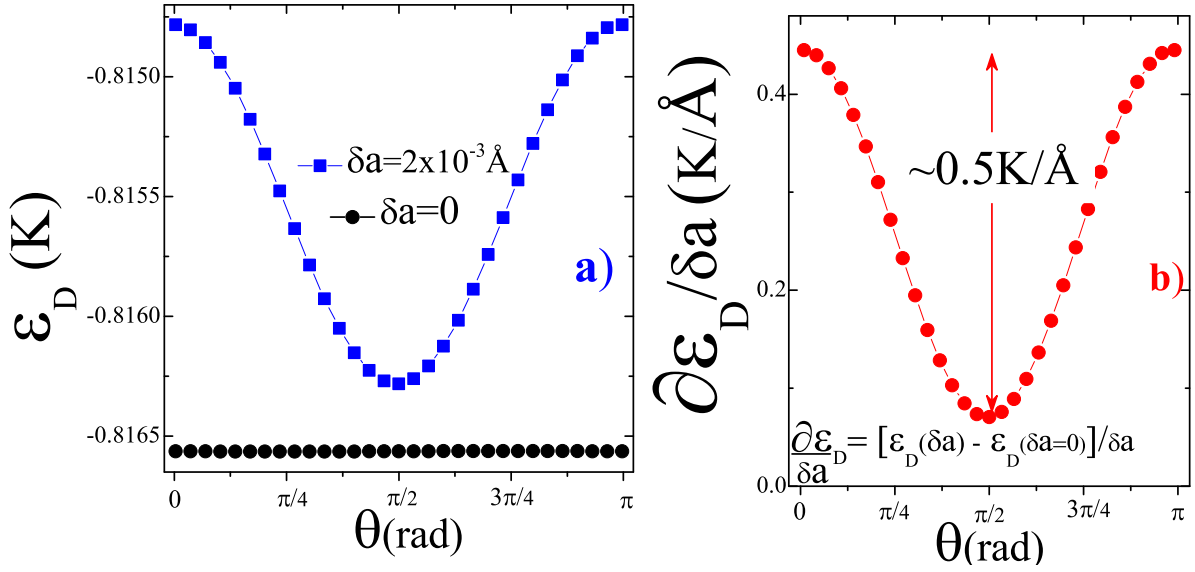


Figura 6.9: a) Energía Dipolar con y sin deformación, b) Derivada de la energía dipolar en función de la deformación arbitraria en el parámetro de red a ($\delta a = 2 \times 10^{-3} \text{ \AA}$).

Arreglo	\mathcal{E}_D (K)	$\frac{d\mathcal{E}_D}{da}$ (K/\AA)	$\frac{d\mathcal{E}_D}{db}$ (K/\AA)
C-AFM $_{x(x)}$	-0.816	0.466	0.069
C-AFM $_{x(y)}$	0.819	-0.305	-0.363
C-AFM $_{x(z)}$	-0.075	-0.161	0.294

Tabla 6.4: Energía dipolar por sitio para diferentes arreglos de espines sin deformación ($\delta a = \delta b = 0$) y variación de la energía dipolar en función de las deformaciones: $\delta a = 2 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ y $\delta b = 2 \times 10^{-3} \text{ \AA}$.

Al minimizar esta energía en función de la deformación δa , se obtiene la deformación de equilibrio:

$$\delta a_{eq} = - \frac{\frac{d\mathcal{E}_D}{d\delta a}}{C_{el}}$$

De acuerdo con la tabla 6.4, el arreglo C-AFM $_{x(x)}$ tiene $d\mathcal{E}_D/d\delta a \sim 0.5 \text{ K/\AA}$ y utilizando $C_{el} = 70000 \text{ K/\AA}^2$, se obtiene que la energía se minimiza para una deformación de equilibrio $\delta a_{eq} \sim -7 \times 10^{-6} \text{ \AA}$. A partir de esta deformación, se puede calcular la magnetostricción espontánea como: $\delta a/a_0 \sim -1 \times 10^{-6}$ ($a_0 = 4.568 \text{ \AA}$ para el $GdCoIn_5$ capítulo 4). Este valor es mucho menor que magnetostricción espontánea obtenida para el $GdCoIn_5$ ($\Delta L_{s,a}/L_{s,a} = 25 \times 10^{-6}$ capítulo 5, tabla 5.3) e incluso con el signo opuesto (contrae la red en lugar de expandirla).

El modelo propuesto posibilita la inclusión simultánea de las deformaciones δa y δb . Además, también se incluye la contribución de la energía elástica. Al realizar el proceso

de minimización de la energía con respecto a las deformaciones δa y δb se obtiene la superficie de energía mostrada en la figura 6.10. Como puede observarse de esta figura, esta superficie de energía presenta un único mínimo de energía. Las coordenadas de este mínimo, se han designado como las deformaciones: δa_{eq} y δb_{eq} .

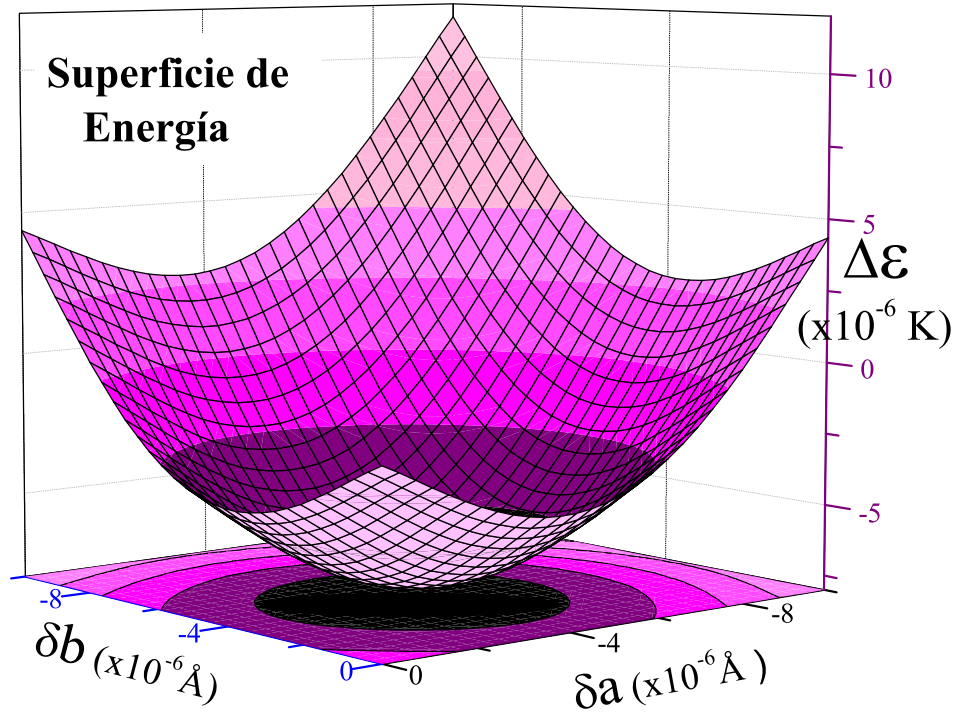


Figura 6.10: Energía total en función de las deformaciones δa y δb , donde $\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}(\delta a, \delta b) - \mathcal{E}_0(\delta a=0, \delta b=0)$ con $\mathcal{E}_0(\delta a=0, \delta b=0) = 46.991\text{K}$.

La figura 6.11 muestra la proyección de esta superficie de energía encontrada después de la minimización en el plano de las deformaciones. Esta imagen facilita la visualización del único mínimo. Éste mínimo tiene como coordenadas: $\delta a_{eq} = \delta b_{eq} = -3.9 \times 10^{-6}\text{\AA}$, lo cual indica que son deformaciones simétricas que benefician a los arreglos- θ .

Las deformaciones $\delta a_{eq} = \delta b_{eq} = -3.9 \times 10^{-6}\text{\AA}$ presentan una magnetostricción espontánea $\delta a/a_0 = -0.8 \times 10^{-6}$. Éste es un valor mucho más pequeño y con el signo opuesto que el valor de magnetostricción espontánea en el $GdCoIn_5$ ($\Delta L_{s,a}/L_{s,a} = 25 \times 10^{-6}$). No obstante, la mayor incongruencia con este resultado, es obtener un estado altamente degenerado (arreglos- θ). Se hace necesario incorporar en el modelo otras contribuciones a la energía total, que permitan obtener los arreglos vistos experimentalmente (C-AFM $_{x(x)}$ y C-AFM $_{y(y)}$). Estas contribuciones a la energía dependerán de las deformaciones en los parámetros de red.

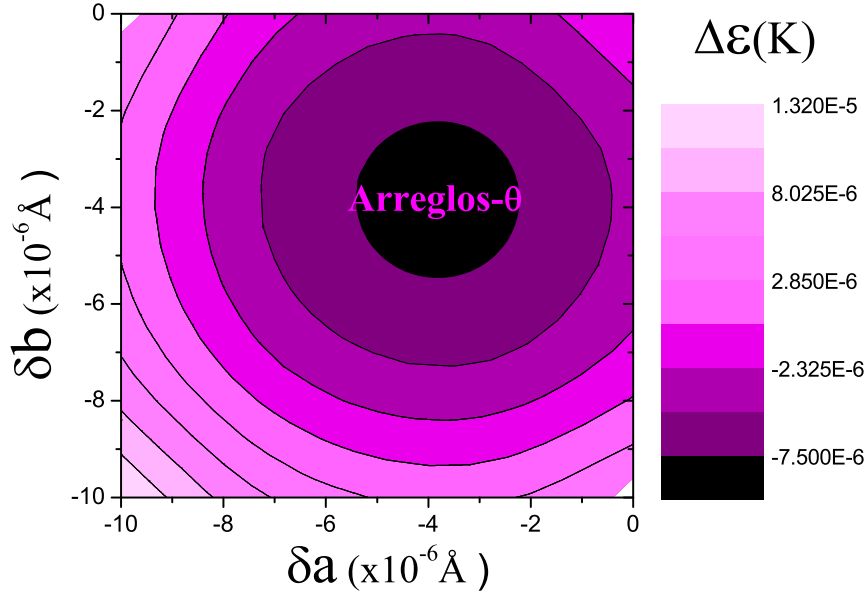


Figura 6.11: Proyección de la superficie obtenida al minimizar la energía, en el plano de las deformaciones δa y δb , donde $\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}(\delta a, \delta b) - \mathcal{E}_0(\delta a=0, \delta b=0)$ con $\mathcal{E}_0(\delta a=0, \delta b=0) = 46.991\text{K}$.

6.4.2. Energía del campo cristalino con deformación

Al incluir un cambio en la energía dipolar debido a deformaciones en los parámetros de red se obtuvo un estado fundamental altamente degenerado con una magnetostricción espontánea inconsistente con los resultados experimentales. No obstante, estudios en el *Gd* puro y en sistemas a base de *Gd*, han reportado la existencia de un campo cristalino [140, 146]. Por este motivo, esta contribución a la energía es la siguiente a tenerse en cuenta. La energía debido al campo cristalino se definió en el capítulo 2 de la forma⁷

$$\mathcal{H}_{CEF}^{me}(xy) = 2A[(J_x^2 - J_y^2)(\delta_{xx} - \delta_{yy})] \quad (6.9)$$

donde $A = 0.4\text{K}/\text{\AA}$ (sección 6.2.1).

Se incorpora el término \mathcal{E}_{CEF} en la energía total y se realiza el proceso de minimización con respecto a las deformaciones δa y δb . Ahora se obtiene una superficie de energía que contiene dos mínimos simétricos. El estado fundamental es un estado degenerado con dos mínimos de energía. La barrera de energía entre los dos mínimos es de $\sim 7\text{mK}$ (figura 6.12).

Con la inclusión del término \mathcal{E}_{CEF} se obtiene un estado fundamental que esta dege-

⁷Para mayor detalle de esta energía, ver el apéndice A.

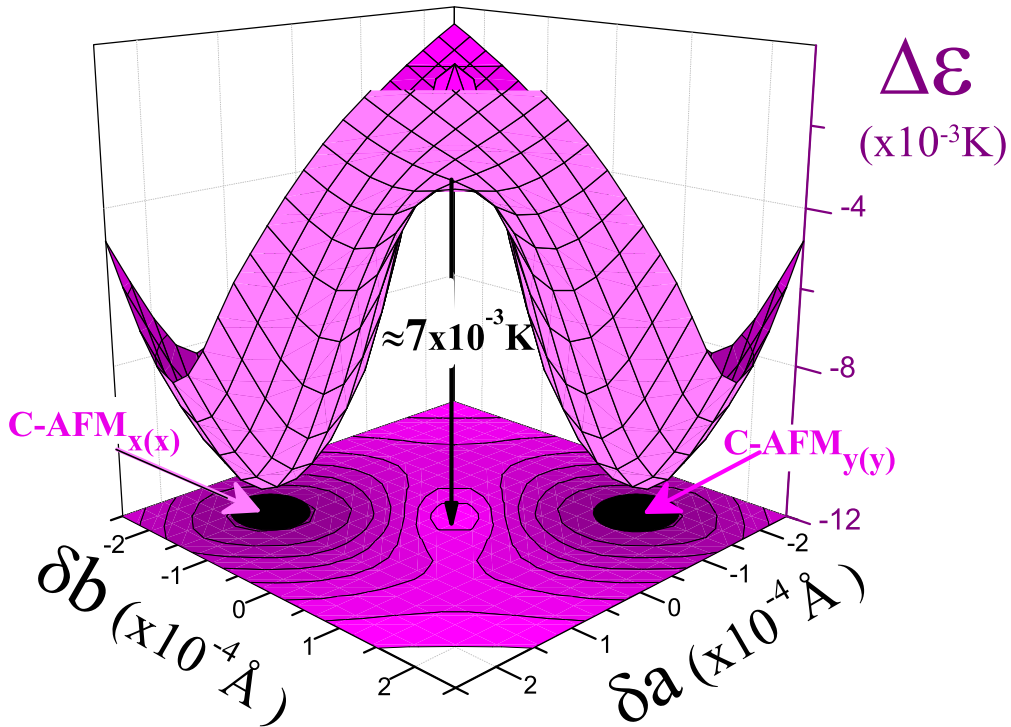


Figura 6.12: Superficie de energía total obtenida incluyendo los efectos de campo cristalino en función de las deformaciones δa y δb , con $\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}(\delta a, \delta b) - \mathcal{E}_0(\delta a=0, \delta b=0)$. Se han utilizado los parámetros iniciales (sección 6.2.1).

nerado con dos mínimos de energía. Las coordenadas $(\delta a_{eq}^{xx}, \delta b_{eq}^{xx}) = (-1.46, 1.39) \times 10^{-4} \text{Å}$, identifican al mínimo que corresponde a una única configuración de espines C-AFM $_{x(x)}$. Mientras que el mínimo con coordenadas $(\delta a_{eq}^{yy}, \delta b_{eq}^{yy}) = (1.39, -1.46) \times 10^{-4} \text{Å}$, identifican al arreglo C-AFM $_{y(y)}$ (figura 6.13). Los dos mínimos de energía presentan deformaciones simétricas entre sí, se cumplen las relaciones $\delta a_{eq}^{xx} = \delta b_{eq}^{yy}$ y $\delta b_{eq}^{xx} = \delta a_{eq}^{xx}$. Este resultado de obtener dos configuraciones de espines C-AFM $_{x(x)}$ y C-AFM $_{y(y)}$ es compatible con lo reportado experimentalmente [30, 31].

Debido a que existen dos mínimos con igual energía, supondremos que la muestra esta repartida entre dos tipos de ordenamientos. La mitad de los espines forman arreglos C-AFM $_{x(x)}$ mientras que la otra mitad forman arreglos C-AFM $_{y(y)}$. De acuerdo con esto, las deformaciones del sistema son un promedio de las deformaciones presentes en cada mínimo:

$$\delta a_{prom}^{xx,yy} = \frac{\delta a_{eq}^{xx} + \delta a_{eq}^{yy}}{2}$$

$$\delta b_{prom}^{xx,yy} = \frac{\delta b_{eq}^{xx} + \delta b_{eq}^{yy}}{2}$$

Utilizando estas relaciones, se obtiene la magnetostricción espontánea promedio a lo

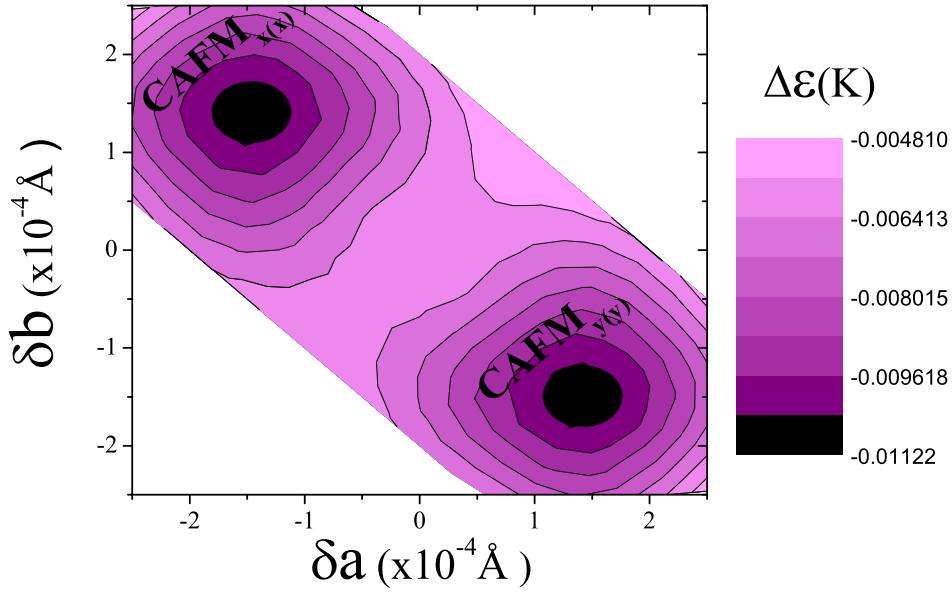


Figura 6.13: Deformaciones mínimas δa y δb incluyendo efectos de campo cristalino, con $A=0.4\text{K}/\text{\AA}$.

largo del eje a es $\delta a_{prom}^{xx,yy}/a_0 \sim -7 \times 10^{-7}$. Nuevamente, este valor es mucho menor y con signo opuesto que el valor obtenido empíricamente ($\Delta L_{s,a}/L_{s,a} = 25 \times 10^{-6}$).

No obstante, la existencia de dos mínimos abre la posibilidad que pueda existir una rotación de espines a un determinado campo magnético. De tal forma que sea esta rotación lo que se observa como un salto brusco en la magnetostricción forzada longitudinal a lo largo del eje a .

Para observar el comportamiento de la magnetostricción forzada se incorpora la energía Zeeman \mathcal{E}_z (ecuación 6.7) a la energía total y su proceso de minimización, en función de las deformaciones δa y δb . El campo magnético utilizado se encuentra a lo largo del eje x . A medida que este campo aumenta, se puede observar en la figura 6.14 que las coordenadas del mínimo asociado al arreglo C-AFM $_{y(y)}$ se mantienen casi invariantes en función del campo magnético. Por otro lado, el mínimo asociado al arreglo C-AFM $_{x(x)}$ presenta deformaciones que cambian bruscamente alrededor $B \sim 4\text{T}$.

La magnetostricción forzada para $B > 4\text{T}$ es la diferencia entre las coordenadas de los mínimos C-AFM $_{x(x)}$ y C-AFM $_{y(y)}$ y vale $\delta a/a_0 \sim 30 \times 10^{-6}$, éste es un valor cercano a la magnetostricción forzada experimental ($\Delta L_{f,a}/L_{f,a}(B > 2\text{T}) = 20 \times 10^{-6}$). La curva de magnetostricción forzada se construye a partir de las deformaciones promedio para

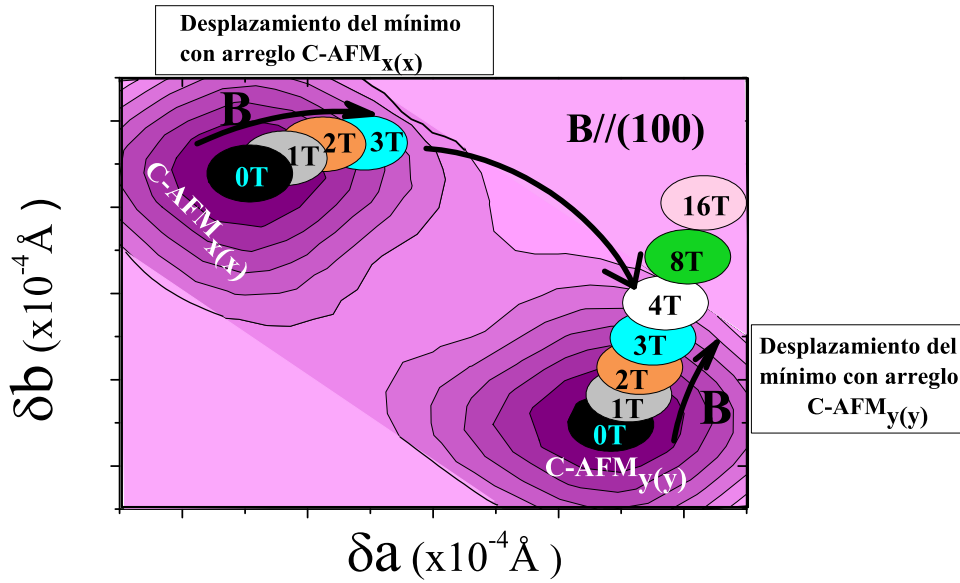


Figura 6.14: Movimiento de las deformaciones en función de un campo magnético aplicado paralelo a x utilizando los parámetros iniciales (sección 6.2.1). Los desplazamientos en la figura se han exagerado.

cada valor de campo magnético. La notación utilizada en la figura 6.15 es:

$$\frac{\Delta a}{a_0}(B) = \frac{\delta a_{prom}^{xx,yy}}{a_0}(B) - \frac{\delta a_{prom}^{xx,yy}}{a_0}(B = 0)$$

donde la magnetostricción forzada se presenta con respecto a la magnetostricción espontánea (capítulo 5).

El comportamiento de la magnetostricción forzada obtenida (figura 6.15) se parece cualitativamente al experimento (figura 5.5). No obstante, el problema de esta propuesta radica cuando se hace un seguimiento de la deformación decrementando el campo magnético. Este proceso permite observar un efecto de histéresis, el cual no se visualizó en las mediciones experimentales.

Para $B=0T$ el sistema tiene un estado fundamental degenerado con dos ordenamientos el $C\text{-AFM}_{x(x)}$ y el $C\text{-AFM}_{y(y)}$. Al aumentar el campo magnético el estado degenerado se rompe. El mínimo que correspondía al $C\text{-AFM}_{y(y)}$ es el mínimo absoluto y el mínimo del $C\text{-AFM}_{x(x)}$ es un mínimo relativo. El mínimo correspondiente al arreglo $C\text{-AFM}_{x(x)}$ permanecerá con este ordenamiento hasta que exista una distorsión máxima que anule la barrera de energía entre los dos mínimos y le permita llegar al mínimo absoluto. La deformación asociada con el mínimo absoluto del arreglo $C\text{-AFM}_{y(y)}$ se deforma suavemente, conservando para todo el rango de campo magnético el orden $C\text{-AFM}_{y(y)}$. Para $B \sim 4T$ el mínimo relativo puede saltar al mínimo absoluto y a partir de

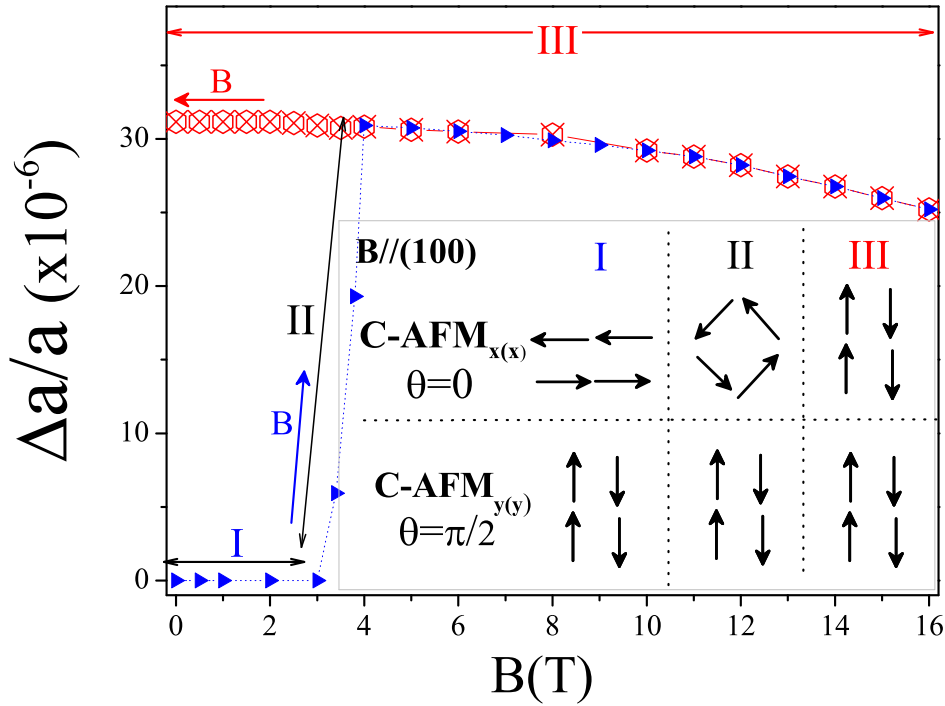


Figura 6.15: Magnetostricción obtenida incluyendo los efectos de campo cristalino (se han utilizado los parámetros iniciales, sección 6.2.1).

este campo, el sistema se encontrará en una configuración de espines C-AFM_{y(y)}. Los espines continúan en este mínimo absoluto hasta los 16T. Cuando el campo magnético disminuye, el sistema ya se encuentra en el mínimo absoluto y no volverá al mínimo relativo (arreglo C-AFM_{x(x)}). De esta forma al disminuir el campo no se observarán cambios bruscos en la magnetostricción, presentándose un efecto de histéresis cuando el campo llega a $B=0$ T. Experimentalmente las mediciones de magnetostricción mostraron un salto abrupto tanto al incrementar el campo magnético como al disminuirlo.

Para eludir la histéresis mencionada, es necesario incorporar otra contribución a la energía total como se verá en la siguiente sección.

6.4.3. Energía de intercambio con deformaciones

El modelo propuesto ha mostrado que las deformaciones en la red asociadas a la energía dipolar y al campo cristalino, son insuficientes para reproducir adecuadamente los resultados experimentales de magnetostricción.

Debe resaltarse que la inclusión del campo cristalino permitió obtener las configuraciones de espines deseadas en el estado fundamental: los ordenamientos C-AFM_{x(x)} y C-AFM_{y(y)}. Asimismo, permitió obtener un comportamiento en la magnetostricción forzada similar al experimental. Sin embargo, los valores de magnetostricción espontánea

y el efecto de histéresis encontrado, indican que hace falta otra contribución a la energía total para reproducir exitosamente los resultados experimentales. Debido a que la magnetostricción espontánea también es afectada por las interacciones de intercambio, esta es la siguiente energía a considerar.

Cálculos teóricos realizados por J. I. Facio y colaboradores, mostraron que las deformaciones en la red afectan a las constantes de acoplamiento. Éstos cambios modificarán la energía total del sistema [147].

De acuerdo con la simetría tetragonal del sistema se deben cumplir las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned}
 \frac{d\mathcal{J}_{0x}}{da} &= \frac{d\mathcal{J}_{0y}}{db} \\
 \frac{d\mathcal{J}_{0x}}{db} &= \frac{d\mathcal{J}_{0y}}{da} \\
 \frac{d\mathcal{J}_1}{da} &= \frac{d\mathcal{J}_1}{db} \\
 \frac{d\mathcal{J}_2}{da} &= \frac{d\mathcal{J}_2}{db} \\
 \frac{d\mathcal{J}_0^x}{dc} &= \frac{d\mathcal{J}_0^y}{dc}
 \end{aligned} \tag{6.10}$$

donde la interacción a primeros vecinos a lo largo del eje x es \mathcal{J}_{0x} y a lo largo del eje y es \mathcal{J}_{0y} .

Los valores obtenidos a través de DFT para las deformaciones asociadas a las constantes de interacción hasta terceros vecinos para el sistema de $GdCoIn_5$ son consignados en la tabla 6.5. Estos valores se incorporan en la energía total y se utilizan las constantes de acoplamiento hasta el quinto vecino. Al realizar el proceso de mi-

Parámetro	Valor (K)
$\frac{d\mathcal{J}_0^x}{da}$	13.5
$\frac{d\mathcal{J}_0^y}{db}$	-6.5
$\frac{d\mathcal{J}_1^x}{da}$	-11.6
$\frac{d\mathcal{J}_2^x}{da}$	-0.96

Tabla 6.5: Deformaciones asociadas a las constantes de intercambio.

nimización de la energía total⁸, se obtiene un estado fundamental degenerado con

⁸ $\mathcal{E}_{tol}(\delta a, \delta b) = \mathcal{E}_D(\delta a, \delta b) + \mathcal{E}_{ex}(\delta a, \delta b) + \mathcal{E}_{el}(\delta a, \delta b) + \mathcal{E}_{CEF}(\delta a, \delta b).$

dos mínimos de energía (figura 6.16). De igual forma que en la sección 6.4.2, uno de los mínimos esta asociado a una configuración de espines C-AFM_{x(x)} mientras que el otro mínimo a un arreglo C-AFM_{y(y)}. El mínimo que corresponde al ordenamiento C-AFM_{x(x)} tiene coordenadas $(\delta a_{eq}^{xx}, \delta b_{eq}^{xx}) = (-7.88, 0.58) \times 10^{-3} \text{ \AA}$. Mientras las coordenadas $(\delta a_{eq}^{yy}, \delta b_{eq}^{yy}) = (\delta b_{eq}^{xx}, \delta a_{eq}^{xx})$ corresponden al arreglo C-AFM_{y(y)} (figura 6.17).

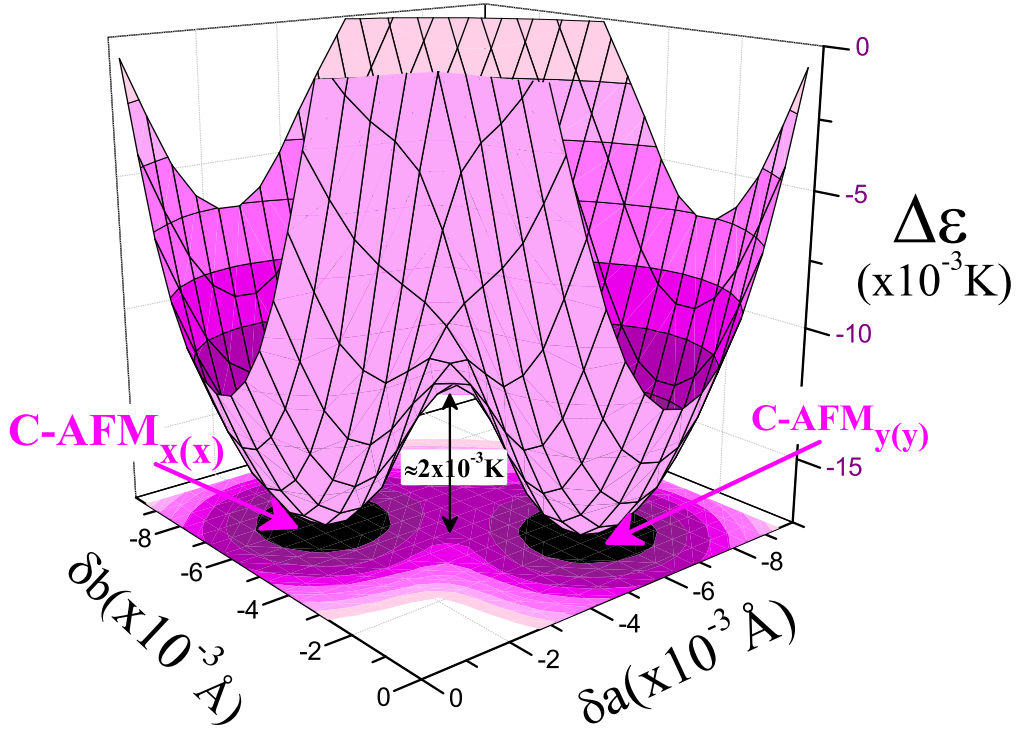


Figura 6.16: Energía total utilizando los parámetros iniciales (sección 6.2.1) y las derivadas en las constantes de intercambio (tabla 6.5) con $\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}(\delta a, \delta b) - \mathcal{E}_0(\delta a=0, \delta b=0)$.

La magnetostricción espontánea obtenida es:

$$\frac{\delta a_{prom}^{xx,yy}}{a_0}(B=0) = \frac{\delta a_{eq}^{xx} + \delta a_{eq}^{yy}}{2a_0} \sim -8 \times 10^{-3}$$

Este resultado es negativo y varios órdenes de magnitud mayor que la magnetostricción espontánea buscada ($\Delta L_{s,a}/L_{s,a} = 25 \times 10^{-6}$). Deformaciones de esta magnitud se hubieran observado a través de las mediciones con rayos X resonantes [30].

Al realizar el seguimiento de la deformación en función del campo magnético los espines del arreglo C-AFM_{x(x)} rotan a un arreglo C-AFM_{y(y)} en un campo alrededor

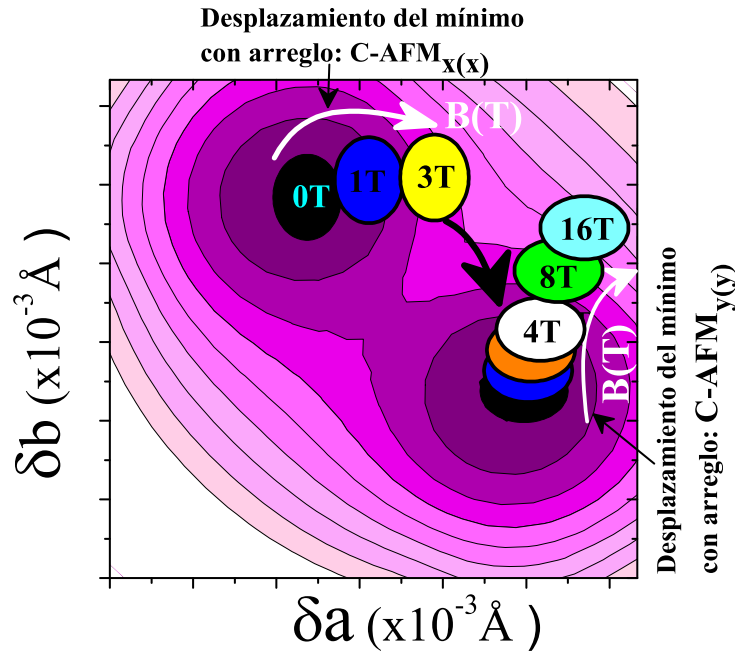


Figura 6.17: Deformaciones mínimas δa y δb . Los desplazamientos de los mínimos se han exagerado. $\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}(\delta a, \delta b) - \mathcal{E}_0(\delta a=0, \delta b=0)$

de $B \sim 4T$ (figura 6.17). La magnetostricción forzada que se obtiene es:

$$\frac{\delta a_{prom}^{xx,yy}}{a_0}(B > 4T) = \frac{\delta a_{eq}^{xx}(B) + \delta a_{eq}^{yy}(B)}{2a_0} \sim 8,04 \times 10^{-3}$$

Éste resultado de la magnetostricción forzada es varios ordenes de magnitud mayor que la magnetostricción forzada experimental ($\Delta L_{f,a}/L_{f,a} = 20 \times 10^{-6}$).

El seguimiento de las deformaciones absolutas en función del campo magnético permite construir la curva de magnetostricción forzada con respecto a la magnetostricción espontánea (figura 6.18) y al igual como cuando se incluyó la contribución del campo cristalino se observa el efecto de histéresis. En la figura 6.18 Se ha utilizado la relación:

$$\frac{\Delta a}{a_0}(B) = \frac{\delta a_{prom}^{xx,yy}}{a_0}(B) - \frac{\delta a_{prom}^{xx,yy}}{a_0}(B=0)$$

Arreglos en z

La magnetostricciones obtenida y el efecto de histéresis observado no son consistentes con las mediciones experimentales. Pero el incluir la deformación en las constantes de acoplamiento permitió observar otros mínimos relativos que representan otras configuraciones de espines estables. Estos arreglos son el $C\text{-AFM}_{x(z)}$ y el $C\text{-AFM}_{y(z)}$.

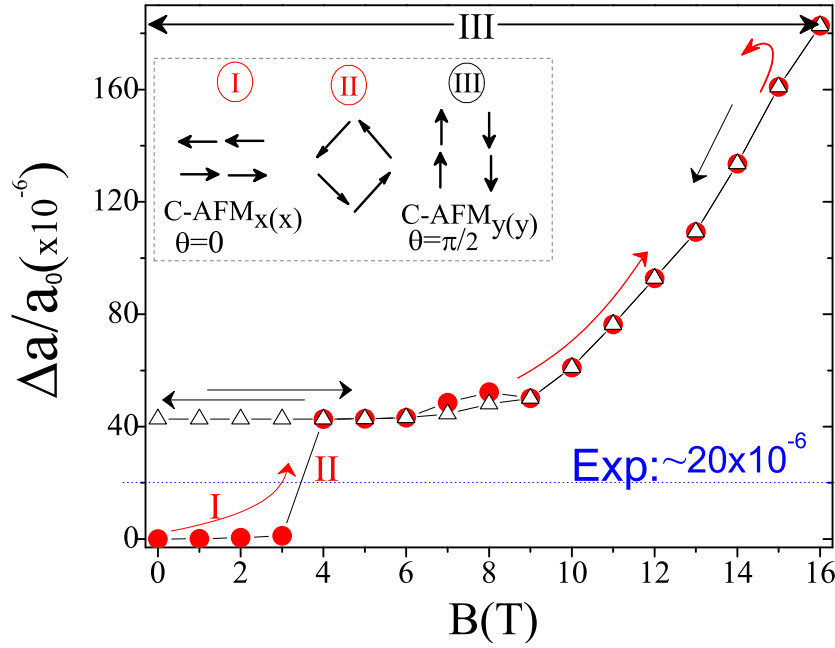


Figura 6.18: Magnetostricción obtenida incluyendo las deformaciones en las constantes de acoplamiento (tabla 6.5) y los parámetros iniciales (sección 6.2.1)

La figura 6.19 muestra dos superficies de energía obtenidas después del proceso de minimización. La primera superficie corresponde a la energía mínima obtenida anteriormente para los estados degenerados con arreglos C-AFM $_{x(x)}$ y C-AFM $_{y(y)}$ (figura 6.16).

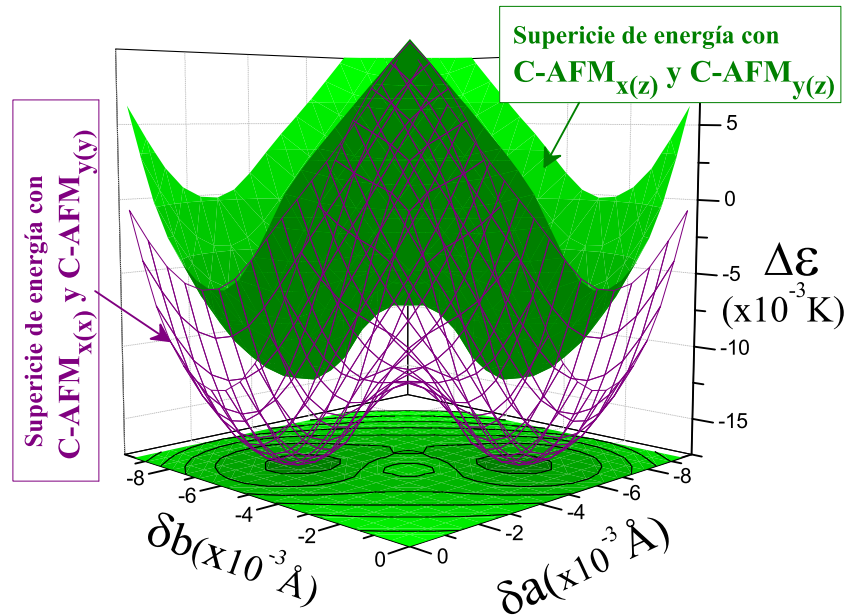


Figura 6.19: Diferentes superficies de energía mínima incluyendo las deformaciones en las constantes de acoplamiento (tabla 6.5) y los parámetros iniciales (sección 6.2.1), donde $\Delta \mathcal{E} = \mathcal{E}(\delta a, \delta b) - \mathcal{E}_0(\delta a=0, \delta b=0)$

La segunda superficie de energía también presenta dos estados degenerados, pero estos dos mínimos corresponden a otras configuraciones de espín: los arreglos C-AFM_{x(z)} y C-AFM_{y(z)}.

Los ordenamientos C-AFM_{x(z)} y C-AFM_{y(z)} son estables y presentan mayor energía que los arreglos C-AFM_{x(x)} y C-AFM_{y(y)}. Las coordenadas de los arreglos C-AFM_{x(z)} y C-AFM_{y(z)} son: $(\delta a_{eq}^{xz}, \delta b_{eq}^{xz}) = (-7.3, -0.6) \times 10^{-3} \text{ \AA}$ y $(\delta a_{eq}^{yz}, \delta b_{eq}^{yz}) = (-0.6, -7.3) \times 10^{-3} \text{ \AA}$, respectivamente (figura 6.20). Al igual que las deformaciones encontradas en los arreglos C-AFM_{x(x)} y C-AFM_{y(y)}, las deformaciones $(\delta a_{eq}^{xz}$ y $\delta b_{eq}^{xz})$ también quiebran la simetría tetragonal del sistema.

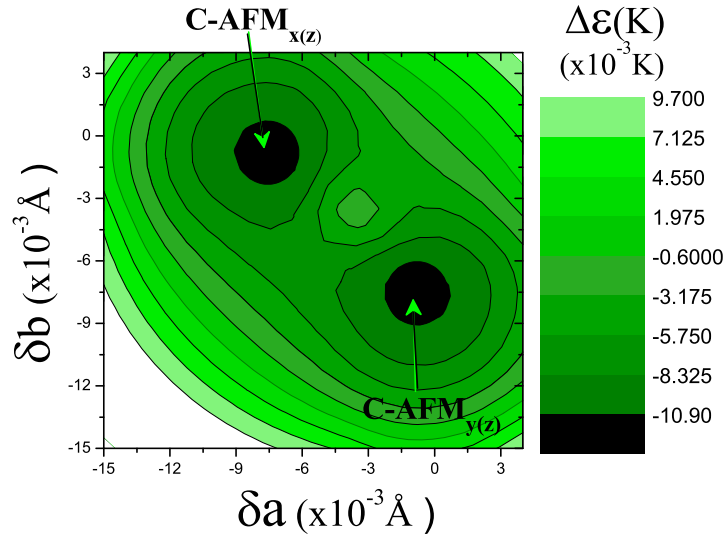


Figura 6.20: Deformaciones que minimizan la energía para las configuraciones C-AFM_{x(z)} y C-AFM_{y(z)}, donde $\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}(\delta a, \delta b) - \mathcal{E}_0(\delta a=0, \delta b=0)$

El modelo busca que el sistema en el estado fundamental se encuentre degenerado en dos mínimos de energía, estos mínimos corresponderán a las configuraciones C-AFM_{x(x)} y C-AFM_{y(y)}. Entre los estados posibles se incorporarán los nuevos arreglos C-AFM_{x(z)} y C-AFM_{y(z)}. En campo cero estos arreglos tendrán mayor energía que los ordenamientos C-AFM_{x(x)} y C-AFM_{y(y)}. No obstante, a un valor de campo finito se buscará que el ordenamiento C-AFM_{x(z)} tenga menor energía que el arreglo C-AFM_{x(x)}. Las siguientes secciones buscan encontrar parámetros óptimos para obtener el comportamiento mencionado.

6.4.4. Resumen resultados numéricos

Antes de comenzar con la búsqueda de parámetros empíricos se resumirán algunas características principales que se encontraron en las secciones anteriores. Particu-

larmente, las contribuciones a la energía inmersas en el término que hemos llamado magnetoelástico:

$$\mathcal{E}_{me}(\delta a, \delta b) = \mathcal{E}_D(\delta a, \delta b) + \mathcal{E}_{CEF}(\delta a, \delta b) + \mathcal{E}_{ex}(\delta a, \delta b) \quad (6.11)$$

La tabla 6.6 muestra las propiedades básicas que se encontraron a medida que se van incorporando los términos de la energía magnetoelástica. Aunque sólo se mencionan las deformaciones asociadas a un mínimo de la energía, se debe considerar que por la simetría del sistema se cumplen las relaciones:

$$\begin{aligned} \delta a_{eq}^{xx} &= \delta b_{eq}^{yy} \wedge \delta b_{eq}^{xx} = \delta a_{eq}^{yy} \\ \delta a_{eq}^{xz} &= \delta b_{eq}^{yz} \wedge \delta b_{eq}^{xz} = \delta a_{eq}^{yz} \end{aligned}$$

Las deformaciones que se asocian al experimento no deben ser mayores a 10^{-3} Å. Este límite es debido a la resolución de los experimentos de difracción de rayos X en los cuales no se detectó deformación en los parámetros de red [30]. Como veremos, el modelo final de la magnetostricción indica que la deformación en la red es mucho menor que esta resolución y por tal razón en la referencia [30] no pudieron observarlas.

Tipo de Energía	Arreglos presentes	δa_{eq}	δb_{eq}	Ener.	Hist.
$(\mathcal{E}_D + \mathcal{E}_{el})(\delta a, \delta b) + \mathcal{E}_{ex}$	Arreglos $-\theta$	-3.9×10^{-6}	-3.9×10^{-6}	-46.99	No
$(\mathcal{E}_D + \mathcal{E}_{CEF} + \mathcal{E}_{el})(\delta a, \delta b) + \mathcal{E}_{ex}$	$C-AFM_{x(x)}, C-AFM_{y(y)}$	-1.4×10^{-4}	1.3×10^{-4}	-47.53	Si
$(\mathcal{E}_D + \mathcal{E}_{CEF} + \mathcal{E}_{Ex} + \mathcal{E}_{el})(\delta a, \delta b)$	$C-AFM_{x(x)}, C-AFM_{y(y)}$	-7.8×10^{-3}	5.8×10^{-4}	-51.90	Si
$(\mathcal{E}_D + \mathcal{E}_{CEF} + \mathcal{E}_{Ex} + \mathcal{E}_{El})(\delta a, \delta b)$	$C-AFM_{x(z)}, C-AFM_{y(z)}$	-7.3×10^{-3}	-6.5×10^{-4}	-51.07	Si
<i>Experimento *</i>	$C-AFM_{x(x)}, C-AFM_{y(y)}$	$<10^{-3}$	$<10^{-3}$	—	No

Tabla 6.6: Resumen de parámetros encontrados para las diferentes contribuciones a la energía total a campo cero $B=0T$ para el $GdCoIn_5$, donde δa y δb están expresadas en Å, la energía en Kelvin y la sigla His. indica histéresis.

Es posible observar de la tabla 6.6 que un modelo que sólo incluya la energía dipolar con deformaciones, es incompatible con los experimentos de Rayos X de la referencia [30] realizados en sistemas $GdRhIn_5$ (en la tabla 6.6 el símbolo (*) hace referencia a los datos experimentales obtenidos en el $GdRhIn_5$ [30]). Estos experimentos indican que los ordenamientos $C-AFM_{x(x)}$ y $C-AFM_{y(y)}$, son los únicos presentes en este tipo de sistemas.

Se debe incluir la contribución debido al campo cristalino: Esta energía posibilita encontrar los ordenamientos $C-AFM_{x(x)}$ y $C-AFM_{y(y)}$, el salto abrupto en la magnetos-

tricción y deformaciones consistentes con los resultados experimentales. Sin embargo, al introducir el campo magnético se observa una rotación de espines entre los arreglos C-AFM $_{x(x)}$ y C-AFM $_{y(y)}$ que originan una histéresis en las magnetostricción. Este efecto es incompatible con los resultados experimentales (capítulo 5).

Al incorporar las deformaciones en las constantes de intercambio también se obtiene el estado fundamental con los arreglos C-AFM $_{x(x)}$ y C-AFM $_{y(y)}$. Pero la magnitud de las deformaciones y el efecto de histéresis, son incompatibles con el experimento. No obstante, es la existencia de las deformaciones en las constantes de intercambio, la que permite visualizar otras configuraciones de espines estables. Particularmente, los ordenamientos C-AFM $_{x(z)}$ y C-AFM $_{y(z)}$.

A continuación proponemos un modelo minimalista analítico que incluya las diferentes contribuciones a la energía pero que permita encontrar parámetros empíricos que estén en concordancia con el experimento.

6.5. Estudio analítico

Los resultados de las secciones anteriores, basados en parámetros de primeros principios, no permitieron reproducir en su totalidad el comportamiento observado en las mediciones de magnetostricción (figuras 6.15, 6.18). Sin embargo, ese estudio nos provee las interacciones que estarán involucradas en la energía total del modelo propuesto. En lugar de buscar parámetros óptimos a través de las simulaciones, se propone un desarrollo analítico que simplifique esta búsqueda.

Los parámetros que se desean encontrar para ajustar las curvas de magnetostricción son las derivadas de las constantes de intercambio hasta terceros vecinos $\frac{dJ_{0x}}{da}$, $\frac{dJ_{0y}}{da}$, $\frac{dJ_1}{da}$ y $\frac{dJ_2}{da}$ y la constante que hace parte de la energía de campo cristalino A . Para encontrar estos parámetros se ha dividido el estudio analítico a los casos en ausencia y con campo magnético aplicado. Este desarrollo permite plantear cinco condiciones limitadas por los datos experimentales:

• *Estudio analítico en ausencia de campo magnético*

En el estado fundamental las configuraciones que deben estar presentes son C-AFM $_{x(x)}$ ó C-AFM $_{y(y)}$ [30, 31]. Estos ordenamientos de espines se obtuvieron incluyendo una deformación homogénea y las energías $\mathcal{E}_{CEF}(\delta a, \delta b)$ y $\mathcal{E}_{ex}(\delta a, \delta b)$.

○ Condición 1: Máximas deformaciones posibles

Esta restricción es debida a la resolución máxima de las mediciones de rayos X de la referencia [30] y permite encontrar un rango donde puede estar el parámetro D_0 . Este parámetro relaciona las derivadas de las constantes de acoplamiento a primeros vecinos de la forma:

$$D_0 = \frac{d\mathcal{J}_{0x}}{da} - \frac{d\mathcal{J}_{0y}}{da} \quad (6.12)$$

donde $\frac{d\mathcal{J}_{0x}}{da}$ y $\frac{d\mathcal{J}_{0y}}{da}$ son las derivadas de las constantes de intercambio a primeros vecinos a lo largo del eje x y a lo largo del eje y , respectivamente.

La condición 4 del estudio analítico permitirá obtener otra ecuación que relaciona a $\frac{d\mathcal{J}_{0x}}{da}$ y $\frac{d\mathcal{J}_{0y}}{da}$. Al final del estudio analítico se podrán obtener de forma independiente los valores de $\frac{d\mathcal{J}_{0x}}{da}$ y $\frac{d\mathcal{J}_{0y}}{da}$.

◦ Condición 2: Deformaciones a campo cero

Las mediciones experimentales de dilatación térmica de alta temperatura se extrapolaron a $T=0K$. Esta aproximación empírica realizada en el capítulo 5, permitió obtener un valor aproximado de la magnetostricción espontánea para el $GdCoIn_5$ de $\Delta L_{s,a}/L_{s,a}=25 \times 10^{-6}$ (tabla 6.20). Imponer este valor como condición facilita encontrar el parámetro denominado D_{12} . Este parámetro es una relación entre las derivadas de las constantes de acoplamiento entre segundos $D_1 = \frac{d\mathcal{J}_1}{da}$ y terceros vecinos $D_2 = \frac{d\mathcal{J}_2}{da}$:

$$D_{12} = 2\frac{d\mathcal{J}_1}{da} + \frac{d\mathcal{J}_2}{da} = 2D_1 + D_2 \quad (6.13)$$

A partir del estudio analítico no es posible encontrar de forma individual los valores D_1 y D_2 .

• *Estudio analítico con campo magnético*

Se deben considerar las configuraciones C-AFM $_{x(z)}$ ó C-AFM $_{y(z)}$ en los estados excitados. Particularmente, la incorporación del arreglo C-AFM $_{x(z)}$ en el modelo permitirá evitar la histéresis indeseada en las curvas de magnetostricción (figuras 6.15, 6.18).

◦ Condición 3: Deformaciones para campos altos

La magnetostricción forzada a lo largo del eje a es $\Delta L_{f,a}/L_{f,a}(B>2T)=20 \times 10^{-6}$ para el $GdCoIn_5$ (capítulo 5, tabla 5.3). Con este valor se plantea una ecuación

que permite obtener el parámetro asociado al campo cristalino A .

◦ **Condición 4: Campo crítico**

El salto abrupto observado en la magnetostricción forzada a lo largo del eje a ocurre a un campo finito, que se ha nombrado B_c . Para el caso del $GdCoIn_5$ $B_c \sim 2T$. Sin embargo, hasta el momento los resultados obtenidos al construir las curvas de magnetostricción forzada han mostrado que $B_c \sim 4T$. Para obtener un B_c que coincida con el experimento, se ha incluido un pequeño campo cristalino intrínseco que favorece que los momentos estén en el eje c . Esta contribución modifica la energía debido al campo cristalino de acuerdo con:

$$\mathcal{E}_{CEF}(\delta a, \delta b, \delta c) = \sum_i^N 2A((J_i^x)^2 - (J_i^y)^2)(\delta a_i - \delta b_i) + B_2^0(J_i^z)^2 \quad (6.14)$$

Imponer la condición $B_c \sim 2T$ permite encontrar el valor⁹ de B_2^0 .

◦ **Condición 5: Dependencia de la magnetostricción a campos altos**

Experimentalmente, la curva de magnetostricción forzada mostró pendiente cero en el rango entre $2T < B \leq 16T$. Esta condición permite encontrar el parámetro definido como S_0 . Este parámetro relaciona las constantes de acoplamiento a primeros vecinos de acuerdo con:

$$S_0 = \frac{d\mathcal{J}_{0x}}{da} + \frac{d\mathcal{J}_{0y}}{da} \quad (6.15)$$

Esta ecuación en conjunto con la condición 1, posibilita encontrar de forma individual los valores para las derivadas de las constantes de acoplamiento a primeros vecinos a lo largo del eje x y a lo largo del eje y , $\frac{d\mathcal{J}_{0x}}{da}$ y $\frac{d\mathcal{J}_{0y}}{da}$, respectivamente.

Se busca que estas cinco condiciones nos permitan construir una curva de magnetostricción consistente con el experimento de magnetostricción y esquematizada en la figura 6.21. Las siguientes secciones detallarán las condiciones descritas anteriormente.

6.5.1. Estudio analítico sin campo

En ausencia de campo magnético las configuraciones de espines deben ser los arreglos C-AFM $_{x(x)}$ ó C-AFM $_{y(y)}$. Por tal motivo, se comenzará el estudio analítico identificando las contribuciones a la energía de estas configuraciones. Particularmente, es

⁹Algunos valores reportados en la bibliografía para el B_2^0 son: -0.006K para monocristales de Gd puro [140] y -0.04K para monocristales de $GdNiSi_3$ [148].

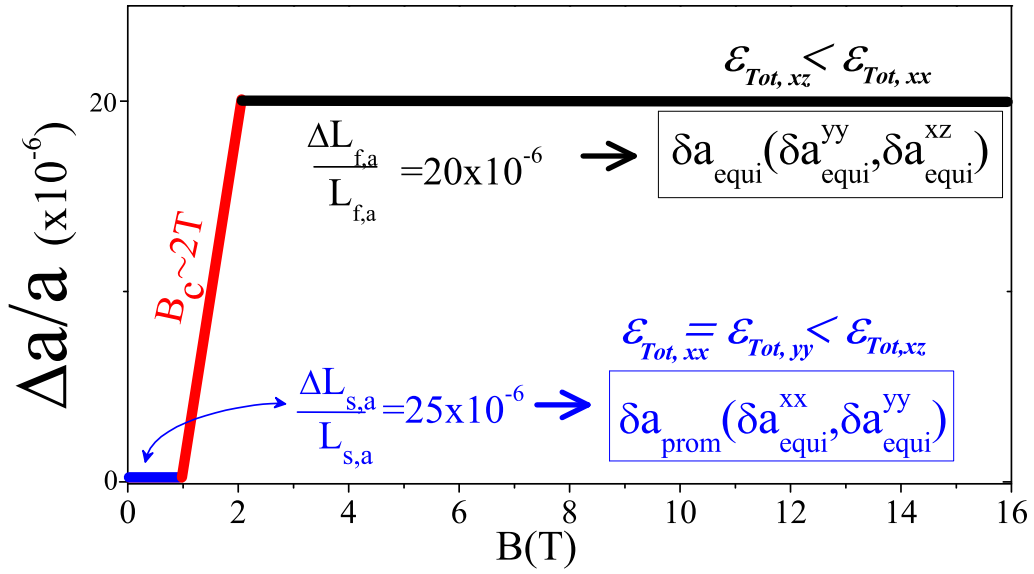


Figura 6.21: Curva de magnetostricción forzada que se busca obtener.

el término que se ha denominado como energía magnetoelástica el que presenta mayor interés. Este término incluye las contribuciones a la energía debido a las interacciones dipolar, de intercambio y el campo cristalino. De estas contribuciones es la energía de intercambio la más importante¹⁰.

Cuando se incluyen las deformaciones en los parámetros de red, se modifican las interacciones magnéticas. Los cambios más relevantes suceden en las interacciones entre primeros y segundos vecinos: \mathcal{J}_0 y \mathcal{J}_1 , respectivamente. Para simplificar las cuentas, al acoplamiento \mathcal{J} entre los primeros vecinos en la dirección $x(y)$ se le denominará $\mathcal{J}_{0x}(\mathcal{J}_{0y})$. Si los acoplamientos \mathcal{J}_{0x} y \mathcal{J}_{0y} son distintos entonces la energía de intercambio debida a primeros vecinos no se anula.

Para un arreglo C-AFM _{$x(x)$} , la energía de intercambio con deformaciones por sitio \mathcal{E}_{ex}^{xx} es:

$$\frac{\mathcal{E}_{ex}^{xx}}{N} = (\mathcal{J}_{0x}(\delta a, \delta b) - \mathcal{J}_{0y}(\delta a, \delta b) - 2\mathcal{J}_1(\delta a, \delta b) - \mathcal{J}_2(\delta a, \delta b) + 4\mathcal{J}_4)S^2 \quad (6.16)$$

Despreciando la variación en los acoplamientos a cuartos \mathcal{J}_3 y quintos vecinos \mathcal{J}_4 e incluyendo las deformación a primer orden para los otros acoplamientos, la energía de

¹⁰Se encontró en las secciones preliminares que: $\mathcal{E}_D \sim -1K$, $\mathcal{E}_{ex} \sim -50K$ y $\mathcal{E}_{CEF} \sim -1K$ (sección 6.4).

intercambio asociada al arreglo C-AFM_{*x(x)*} es:

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_{ex}^{xx}(\delta a, \delta b) &\simeq \left(\frac{d\mathcal{J}_{0x}}{da}\delta a + \frac{d\mathcal{J}_{0x}}{db}\delta b\right)S^2 - \left(\frac{d\mathcal{J}_{0y}}{da}\delta a + \frac{d\mathcal{J}_{0y}}{db}\delta b\right)S^2 \\ &\quad - 2\left(\mathcal{J}_1 + \frac{d\mathcal{J}_1}{da}(\delta a + \delta b)\right)S^2 - \left(\mathcal{J}_2 + \frac{d\mathcal{J}_2}{da}(\delta a + \delta b)\right)S^2 + 4\mathcal{J}_4S^2 \\ &\simeq ((D_0 - 2D_1 - D_2)\delta a + (-D_0 - 2D_1 - D_2)\delta b - 2\mathcal{J}_1 - \mathcal{J}_2 + 4\mathcal{J}_4)S^2\end{aligned}\quad (6.17)$$

donde $D_0 = \frac{d\mathcal{J}_{0x}}{da} - \frac{d\mathcal{J}_{0x}}{db}$, $D_1 = \frac{d\mathcal{J}_1}{da}$, $D_2 = \frac{d\mathcal{J}_2}{da}$ y se utilizó que $\mathcal{J}_{0x} = \mathcal{J}_{0y}$ cuando no existe la deformación.

Siguiendo las consideraciones anteriores, la energía de intercambio para el arreglo C-AFM_{*y(y)*} es:

$$\frac{\mathcal{E}_{ex}^{yy}}{N}(\delta a, \delta b) \simeq ((-D_0 - 2D_1 - D_2)\delta a + (D_0 - 2D_1 - D_2)\delta b - 2\mathcal{J}_1 - \mathcal{J}_2 + 4\mathcal{J}_4)S^2 \quad (6.18)$$

Este resultado es completamente simétrico (intercambiando δa por δb) con respecto a la energía de intercambio del arreglo C-AFM_{*x(x)*}.

La energía total en el estado fundamental con deformaciones incluyendo la energía de campo cristalino \mathcal{E}_{CEF} , la energía dipolar \mathcal{E}_D y la energía elástica \mathcal{E}_{el} es:

$$\mathcal{E}_{Tot}^{ij}(\delta a, \delta b) = \mathcal{E}_{CEF}^{ij}(\delta a, \delta b) + \mathcal{E}_{el}(\delta a, \delta b) + \mathcal{E}_D^{ij}(\delta a, \delta b) + \mathcal{E}_{ex}^{ij}(\delta a, \delta b) \quad (6.19)$$

donde i, j indican el tipo de arreglo C-AFM_{*i(j)*} al que se hace referencia ($i, j = x, y, z$) y la energía dipolar se ha considerado a primer orden de deformaciones:

Con lo cual la energía total para los ordenes C-AFM_{*x(x)*} y C-AFM_{*y(y)*} se escribe como:

$$\mathcal{E}_{Tot}^{xx}(\delta a, \delta b) \simeq 2A(\delta a - \delta b)S^2 + \mathcal{E}_{el}^{xx}(\delta a, \delta b) + \mathcal{E}_D^{xx}(\delta a, \delta b) + \mathcal{E}_{ex}^{xx}(\delta a, \delta b) \quad (6.20)$$

$$\mathcal{E}_{Tot}^{yy}(\delta a, \delta b) \simeq -2A(\delta a - \delta b)S^2 + \mathcal{E}_{el}^{yy}(\delta a, \delta b) + \mathcal{E}_D^{yy}(\delta a, \delta b) + \mathcal{E}_{ex}^{yy}(\delta a, \delta b) \quad (6.21)$$

donde el parámetro A proviene de la energía del campo cristalino (ecuación 6.4). Como los momentos se encuentran en el plano, no aparece el parámetro B_2^0 asociado al campo cristalino.

Al realizar la minimización de la energía total con respecto a las deformaciones δa y δb se puede obtener una expresión analítica para encontrar las deformaciones del

sistema:

$$\delta a_{eq}^{ii}(B=0) \simeq \frac{1}{C_{el}} \left(S^2(2D_1 + D_2 - (\pm)D_0 - (\pm)2A) - \frac{d\mathcal{E}_D^{ij}}{da} \right) \quad (6.22)$$

$$\delta b_{eq}^{ii}(B=0) \simeq \frac{1}{C_{el}} \left(S^2(2D_1 + D_2 + (\pm)D_0 + (\pm)2A) - \frac{d\mathcal{E}_D^{ij}}{db} \right) \quad (6.23)$$

donde el signo $+$ ($-$) implica C-AFM $_{x(x)}$ (C-AFM $_{y(y)}$).

La simetría de las deformaciones que minimizan la energía es compatible con los resultados encontrados anteriormente (tabla 6.6). Se cumplen las siguientes relaciones en ausencia de campo magnético:

$$\begin{aligned} \delta a_{eq}^{xx} &= \delta b_{eq}^{yy} \\ \delta b_{eq}^{xx} &= \delta a_{eq}^{yy} \\ \mathcal{E}_{Tot}^{xx}(\delta a_{eq}^{xx}, \delta b_{eq}^{xx}) &= \mathcal{E}_{Tot}^{yy}(\delta b_{eq}^{xx}, \delta a_{eq}^{xx}) = \mathcal{E}_{Tot}^{yy}(\delta a_{eq}^{yy}, \delta b_{eq}^{yy}) \end{aligned}$$

- **Condición 1: Máximas deformaciones posibles**

Experimentalmente, existe la restricción impuesta por las mediciones de rayos X resonantes de la referencia [30]:

$$|\delta a_{eq}^{xx} - \delta a_{eq}^{yy}| < 10^{-3} \text{Å} = \Delta_{MAX} \quad (6.24)$$

Utilizando la ecuación 6.22 en la ecuación 6.24 se obtiene la primera ecuación del estudio analítico (condición 1). En esta expresión los únicos parámetros desconocidos son D_0 y A :

$$\Delta_{MAX} \geq \frac{1}{C_{el}} \left| \left(S^2(-2D_0 - 4A) - \frac{d\mathcal{E}_D^{xx}}{da} + \frac{d\mathcal{E}_D^{yy}}{da} \right) \right| \quad (6.25)$$

Al despreciar la contribución de la energía dipolar y utilizar los valores $S=7/2$ y $C_{el}=700000/\text{Å}^2$, se obtiene $|D_0 + 2A| \leq 2.8\text{K}/\text{Å}$. El valor de A se determinará más adelante a partir de la condición 3, mientras que para D_0 se determinará un rango de posibles valores.

- **Condición 2: Deformaciones del sistema a campo cero**

Empíricamente, se obtuvo que el valor de la magnetostricción espontánea para el $GdCoIn_5$ es $\Delta L_{s,a}/L_{s,a}=25 \times 10^{-6}$ (capítulo 5, tabla 5.3). Esta condición permite proponer una expresión para calcular la segunda ecuación del estudio analítico.

Dado que se espera que existan dos soluciones posibles, se propone que en ausencia de campo magnético el promedio de la deformación total a lo largo del parámetro de red a , es la mezcla de las dilataciones obtenidas en los arreglos C-AFM $_{x(x)}$ y C-AFM $_{y(y)}$ en el estado fundamental¹¹

$$\delta a_{prom}^{xx,yy}(B=0) = \frac{\delta a_{eq}^{xx} + \delta a_{eq}^{yy}}{2} \quad (6.26)$$

Se debe cumplir que la magnetostricción espontánea sea igual al valor experimental:

$$\frac{\delta a_{prom}^{xx,yy}(B=0)}{a_0} = 25 \times 10^{-6} = \frac{\Delta L_{s,a}}{L_{s,a}} \quad (6.27)$$

Al reemplazar los valores para las deformaciones obtenidos de la ecuación 6.22 se obtiene:

$$\frac{\Delta L_{s,a}}{L_{s,a}} \simeq \frac{(2D_1 + D_2)S^2 - \frac{d\mathcal{E}_D^{xx}}{da} - \frac{d\mathcal{E}_D^{yy}}{db}}{C_{el}(a_0)} \quad (6.28)$$

Al imponer la condición de la ecuación 6.27 se obtiene la segunda fórmula del estudio analítico, la cual permite obtener la relación de parámetros $2D_1 + D_2$.

$$2D_1 + D_2 \simeq \frac{1}{S^2} \left(\frac{\Delta L_{s,a}}{L_{s,a}} C_{el}(a_0) + \frac{d\mathcal{E}_D^{xx}}{da} + \frac{d\mathcal{E}_D^{yy}}{db} \right) \quad (6.29)$$

Los parámetros desconocidos de esta ecuación son $2D_1 + D_2$. El estudio analítico no permite obtener los valores de D_1 y D_2 de forma individual. Si se desprecia la energía dipolar y se utilizan los parámetros iniciales (sección 6.2.1) y el valor experimental de la magnetostricción espontánea se obtiene $2D_1 + D_2 \sim 0.6\text{K}/\text{\AA}$. Si se propone $D_2=0$, se puede encontrar un valor aproximado para el cambio en la constante de acoplamiento a segundos vecinos D_1 . Se encuentra que $D_1 = \frac{d\mathcal{J}_1}{da} \sim 0.3\text{K}/\text{\AA}$. Notesé que estos valores difieren en gran medida de los encontrados por DFT (tabla 6.2): $D_1=-11.6\text{K}/\text{\AA}$, $D_2=-0.96\text{K}/\text{\AA}$ y $2D_1 + D_2=-24.16\text{K}/\text{\AA}$.

Al extender las formulaciones sin campo magnético aplicado para otras configuraciones de espines se encuentra que las energías de intercambio sólo dependen de las correlaciones entre espines y no de sus orientaciones espaciales. De este modo las energías de intercambio para los arreglos C-AFM $_{x(z)}$ y C-AFM $_{y(z)}$ son análogas a las ecuaciones

¹¹De forma análoga el promedio de la deformación total a lo largo del parámetro de red b es:

$$\delta b_{prom}^{xx,yy} = \frac{\delta b_{eq}^{xx} + \delta b_{eq}^{yy}}{2}$$

obtenidas para las configuraciones C-AFM_{x(x)} y C-AFM_{y(y)} (ecuaciones 6.18-6.17).

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_{ex}^{xz}(\delta a, \delta b) &\simeq ((D_0 - 2D_1 - D_2)\delta a + (-D_0 - 2D_1 - D_2)\delta b - 2\mathcal{J}_1 - \mathcal{J}_2 + 4\mathcal{J}_4) S^2 \\ \mathcal{E}_{ex}^{yz}(\delta a, \delta b) &\simeq ((-D_0 - 2D_1 - D_2)\delta a + (D_0 - 2D_1 - D_2)\delta b - 2\mathcal{J}_1 - \mathcal{J}_2 + 4\mathcal{J}_4) S^2\end{aligned}$$

Las energías totales son:

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_{Tot}^{xz}(\delta a, \delta b) &\simeq B_2^0 S^2 + \mathcal{E}_{el}^{xz}(\delta a, \delta b) + \mathcal{E}_D^{xz}(\delta a, \delta b, B) + \mathcal{E}_{ex}^{xz}(\delta a, \delta b) \\ \mathcal{E}_{Tot}^{yz}(\delta a, \delta b) &\simeq B_2^0 S^2 + \mathcal{E}_{el}^{yz}(\delta a, \delta b) + \mathcal{E}_D^{yz}(\delta a, \delta b, B) + \mathcal{E}_{ex}^{yz}(\delta a, \delta b, B)\end{aligned}$$

donde no aparece el término proporcional al parámetro A en la energía del campo cristalino debido a que el espín se encuentra completamente paralelo al eje z .

Por otra parte, las deformaciones que minimizan la energía asociadas a los arreglos C-AFM_{x(z)} y C-AFM_{y(z)}, presentan una diferencia notable que se origina en el término de campo cristalino. Esto se debe a que la componente del momento magnético paralela al eje z esta presente sólo en las configuraciones C-AFM_{x(z)} y C-AFM_{y(z)}:

$$\begin{aligned}\delta a_{eq}^{ij}(B=0) &\simeq \frac{1}{C_{el}} \left(S^2(2D_1 + D_2 - (\pm)D_0) - \frac{d\mathcal{E}_D^{ij}}{da} \right) \\ \delta b_{eq}^{ij}(B=0) &\simeq \frac{1}{C_{el}} \left(S^2(2D_1 + D_2 + (\pm)D_0) - \frac{d\mathcal{E}_D^{ij}}{db} \right)\end{aligned}\quad (6.30)$$

donde el signo $+$ ($-$) implica C-AFM_{x(z)} (C-AFM_{y(z)}). A diferencia de las deformaciones que minimizan la energía encontradas para los arreglos C-AFM_{x(x)} y C-AFM_{y(y)} (ecuación 6.22), aquí los valores no dependen del parámetro asociado al campo cristalino A .

El estudio analítico en ausencia de campo magnético permitió obtener dos ecuaciones (ecuación 6.25 y ecuación 6.29). Estas ecuaciones relacionan las derivadas de las constantes de acoplamiento $D_0 = \frac{d\mathcal{J}_{0x}}{da} - \frac{d\mathcal{J}_{0x}}{db}$, $D_1 = \frac{d\mathcal{J}_1}{da}$ y $D_2 = \frac{d\mathcal{J}_2}{da}$ y la constante debido al campo cristalino A . Para obtener estas ecuaciones se buscó que en ausencia de campo magnético el sistema presente un estado degenerado con las configuraciones de espines C-AFM_{x(x)} y C-AFM_{y(y)}. Sin embargo, a campo alto la situación será diferente debido a que el arreglo C-AFM_{x(z)} debe estar presente para evitar el efecto de histéresis. Las cinco condiciones impuestas desde las mediciones experimentales permitirán obtener de forma independiente los valores de A y B_2^0 , asociados al campo cristalino. Por otro lado, también permitirá obtener relaciones y rangos aproximados para las derivadas de las constantes de acoplamiento hasta terceros vecinos $\frac{d\mathcal{J}_{0x}}{da}$, $\frac{d\mathcal{J}_{0x}}{db}$, $\frac{d\mathcal{J}_1}{da}$ y $\frac{d\mathcal{J}_2}{da}$.

6.5.2. Estudio analítico con campo

En presencia de un campo magnético a lo largo del eje x la energía de la configuración de espines C-AFM $_{x(x)}$ no se ve afectada. Sin embargo, en los ordenamientos C-AFM $_{y(y)}$, C-AFM $_{x(z)}$ y C-AFM $_{y(z)}$ los espines están perpendiculares a la dirección del campo y se ven afectados por la contribución de la energía Zeeman en un factor $\mathcal{E}_z = -g\mu_B B S_x$. De esta forma, cuando se incorpora el campo magnético a lo largo de x tenderán a moverse a lo largo de la dirección del campo. Este movimiento suave de los espines originará la existencia de una contribución magnética S_x que se encuentra a lo largo del eje x (figura 6.22). De acuerdo con la interacción de intercambio, esta componente S_x origina que los espines que se encuentren paralelos entre sí aumenten la energía mientras que los espines antiparalelos la disminuyen. Al utilizar algunas identidades trigonométricas se obtiene que el producto punto entre los espines S_1 y S_2 de la figura 6.22 es $S_1 \cdot S_2 = S_1 S_2 \cos\theta = 2S_x^2 - S^2$.

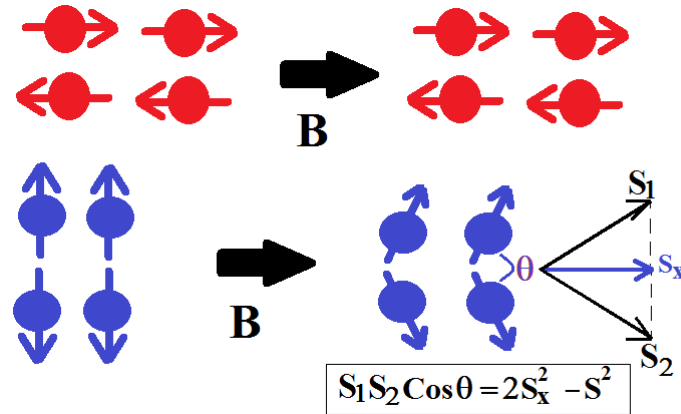


Figura 6.22: Comportamiento de dos ordenamientos C-AFM cuando se aplica un campo magnético a lo largo de eje x .

Un seguimiento de las energías de los arreglos C-AFM $_{x(x)}$, C-AFM $_{y(y)}$, C-AFM $_{x(z)}$ y C-AFM $_{y(z)}$ es mostrada en la figura 6.23. Es posible observar de esta figura como la energía del arreglo C-AFM $_{x(x)}$ permanece constante en función del campo mientras que las energías totales para los arreglos C-AFM $_{y(y)}$, C-AFM $_{x(z)}$ y C-AFM $_{y(z)}$ se ven afectadas por la energía Zeeman. Esta energía permitirá que los arreglos C-AFM $_{y(y)}$, C-AFM $_{x(z)}$ y C-AFM $_{y(z)}$ tengan menor energía que el ordenamiento C-AFM $_{x(x)}$ en presencia del campo magnético.

Particularmente, el estudio analítico se centra en la suposición de que el arreglo C-AFM $_{x(z)}$ presentará menor energía que el arreglo C-AFM $_{x(x)}$ sólo a partir de un campo magnético con valor finito llamado B_c . Esto implicaría que el salto abrupto que se observa en la medición de magnetostricción supone un cambio en la configuración de

espines que va desde el arreglo C-AFM_{x(x)} al C-AFM_{x(z)}. Por su parte el ordenamiento C-AFM_{y(y)} siempre presentará menor energía que todos los demás arreglos cuando se incluye el campo magnético. Esto lo convierte en el mínimo absoluto del sistema. Se propone que exista una barrera de energía entre el mínimo relativo que representa el arreglo C-AFM_{x(z)} y el mínimo del C-AFM_{y(y)} para evitar que el sistema haga una nueva rotación de espines. La transición magnetoestructural entre los arreglos C-AFM_{x(x)} y C-AFM_{x(z)} permitirá eludir los problemas de histéresis que se encontraron cuando el sistema mostró la rotación entre arreglos C-AFM_{x(x)} y C-AFM_{y(y)} (figuras 6.15 y 6.18).

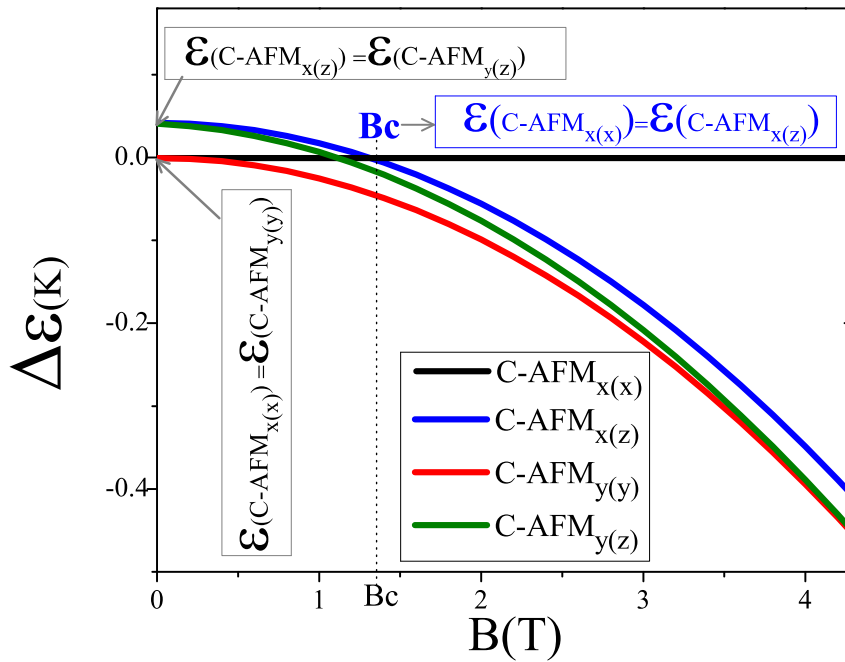


Figura 6.23: Energía total obtenida para los ordenamientos C-AFM_{y(y)}, C-AFM_{y(z)}, C-AFM_{x(z)} y C-AFM_{x(x)} en función de un campo magnético a lo largo de x . Se han utilizado las derivadas en las constantes de acoplamiento (tabla 6.5) y los parámetros iniciales (sección 6.2.1)

La histéresis observada anteriormente en las figuras 6.18 y 6.15, se presentó por que al aumentar el campo magnético la barrera de energía entre los estados C-AFM_{x(x)} y C-AFM_{y(y)} se anula. La ausencia de esta barrera puede visualizarse a modo ilustrativo en la figura 6.24. En esta figura, se ha realizado un seguimiento de las energías de las configuraciones de espines C-AFM_{x(x)}, C-AFM_{y(y)}, C-AFM_{x(z)} y C-AFM_{y(z)} para diferentes campos magnéticos. Se han incluido las deformaciones en las constantes de acoplamiento obtenidas por cálculos de ab-initio (tabla 6.2) y se ha despreciado la contribución debido al campo cristalino.

En la figura 6.24 el eje x representa un camino de las deformaciones δa y δb . En ausencia de campo magnético (figura 6.24a) el mínimo correspondiente al orden C-

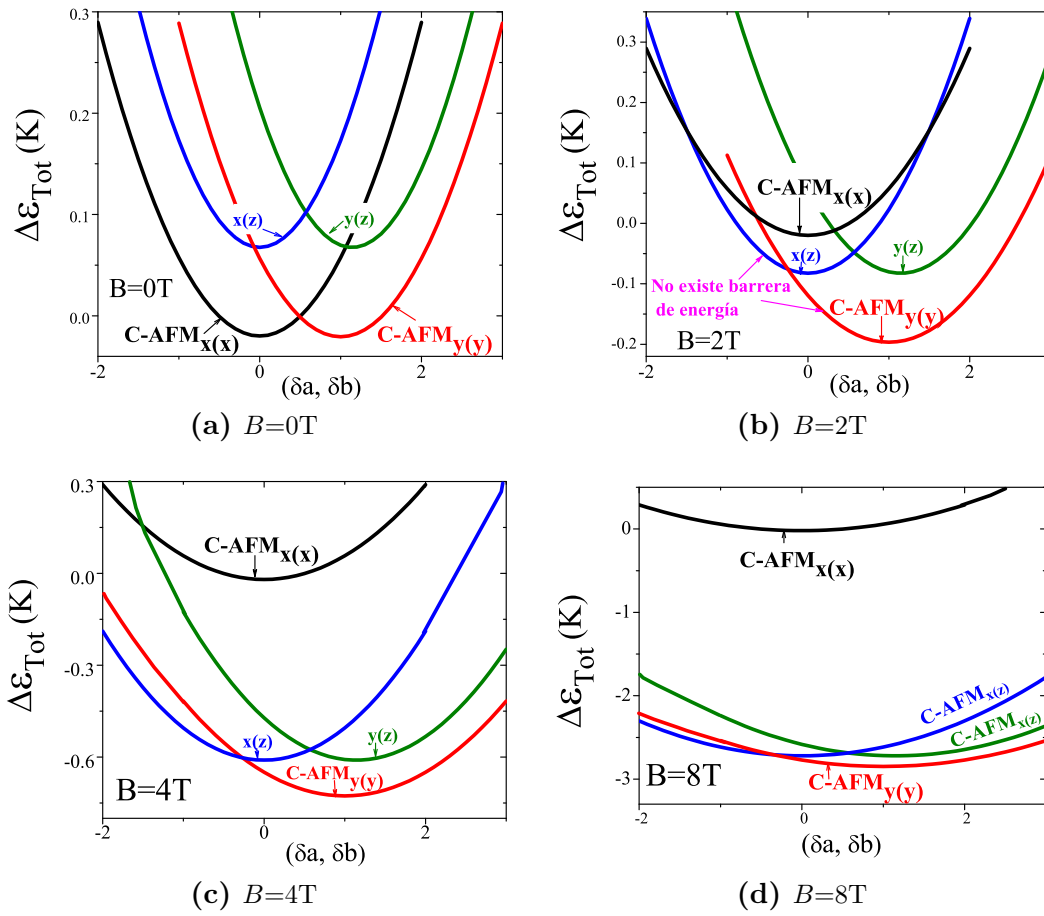


Figura 6.24: Movimiento de los mínimos de energía en función del campo magnético para los ordenamientos C-AFM_{y(y)}, C-AFM_{y(y)}, C-AFM_{y(z)} y C-AFM_{x(z)}. Se han utilizado las derivadas en las constantes de acoplamiento (tabla 6.5) y los parámetros iniciales (sección 6.2.1). $\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}(\delta a, \delta b) - \mathcal{E}_0(\delta a=0, \delta b=0)$

AFM_{x(x)} se ubica en $x=0$ y el mínimo del C-AFM_{y(y)} se encuentra en $x=1$. Se observa en esta figura que la energía del estado fundamental es un estado degenerado con dos mínimos de energía. Estos mínimos corresponden las configuraciones de espines C-AFM_{x(x)} y C-AFM_{y(y)}. No obstante, en ausencia del campo magnético también se encuentran dos mínimos relativos estables que representan a los arreglos C-AFM_{x(z)} y C-AFM_{y(z)} cuyas coordenadas asociamos también a 0 y 1. Al aumentar el campo magnético el mínimo correspondiente al C-AFM_{x(x)} no cambia su energía. Sin embargo, los otros arreglos sí lo hacen. Los arreglos C-AFM_{x(z)} y C-AFM_{y(z)} presentan menor energía que el arreglo C-AFM_{x(x)}. Mientras, que el arreglo C-AFM_{y(y)} se convierte en el mínimo absoluto. La figura 6.24 muestra también, que no existe una barrera de energía entre los mínimos C-AFM_{x(x)} y C-AFM_{y(y)}, lo que provoca que en el cálculo de espines clásicos los espines roten a la configuración más estable, la C-AFM_{y(y)}. Ésta configuración de espines se conserva mientras se continua aumentando el campo magnético (figuras 6.24c y 6.24d).

Si después de aumentar el campo magnético, éste disminuye, los espines ya se encuentran en el ordenamiento con mínima energía $C - AFM_{y(y)}$. Por lo cual, no volverán a su arreglo inicial $C - AFM_{x(x)}$. No habrá rotación de espines y no existirá el salto abrupto en la magnetostricción forzada. Este comportamiento origina que se observe el efecto de histéresis.

El seguimiento de las deformaciones que minimizan la energía en función del campo magnético es mostrada en la figura 6.25. Como se ha despreciado la contribución debido al campo cristalino las deformaciones δa_{eq} y δb_{eq} han cambiado con respecto a las obtenidas en las secciones 6.4.2 y 6.4.3. Sin embargo, a manera ilustrativa se puede observar de la figura 6.25, como las deformaciones de los parámetros de red del arreglo $C - AFM_{x(x)}$ permanece invariante con respecto al campo magnético, caso contrario sucede con las otras configuraciones. Las figuras 6.24 y 6.25 permiten observar en conjunto lo que sucede con las energías y las deformaciones del sistema cuando se han incluido las derivadas en las constantes de acoplamiento y los arreglos $C - AFM_{x(z)}$ y $C - AFM_{y(z)}$.

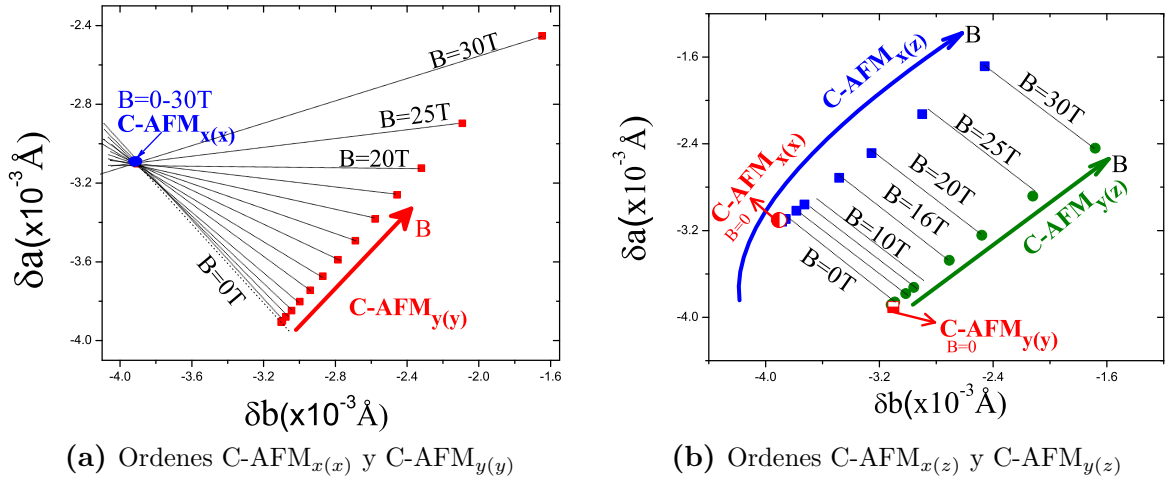


Figura 6.25: Seguimiento de las deformaciones obtenidas en función del campo para los los ordenamientos $C - AFM_{x(x)}$, $C - AFM_{y(y)}$, $C - AFM_{y(z)}$ y $C - AFM_{x(z)}$ con $B \parallel x$.

La inclusión del campo magnético en el estudio analítico permite observar que son los arreglos $C - AFM_{x(x)}$, $C - AFM_{y(y)}$ y $C - AFM_{x(z)}$ los que representan nuestro interés. Las energías por sitio y las deformaciones del arreglo $C - AFM_{x(x)}$ permanecen igual que

las obtenidas en el estudio analítico sin campo magnético (ecuaciones 6.17, 6.20 y 6.22).

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_{ex}^{xx}(\delta a, \delta b) &\simeq ((D_0 - 2D_1 - D_2)\delta a + (-D_0 - 2D_1 - D_2)\delta b - 2\mathcal{J}_1 - \mathcal{J}_2 + 4\mathcal{J}_4) S^2 \\ \mathcal{E}_{Tot}^{xx}(\delta a, \delta b) &\simeq 2A(\delta a - \delta b)S^2 + \mathcal{E}_{el}^{xx}(\delta a, \delta b) + \mathcal{E}_D^{xx}(\delta a, \delta b) + \mathcal{E}_{ex}^{xx}(\delta a, \delta b) \\ \delta a(b)_{eq}^{xx} &\simeq \frac{1}{C_{el}} \left(S^2(2D_1 + D_2 - (+)D_0 - (+)2A) - \frac{d\mathcal{E}_D^{xx}}{da(db)} \right)\end{aligned}$$

donde la notación $a(b)$ implica la deformación en a o en b , $D_0 = \frac{d\mathcal{J}_{0x}}{da} - \frac{d\mathcal{J}_{0x}}{db}$, $D_1 = \frac{d\mathcal{J}_1}{da}$ y $D_2 = \frac{d\mathcal{J}_2}{da}$.

La aparición de la magnetización S_x debido a la inclusión del campo magnético modifica las energías totales para los arreglos C-AFM $_{y(y)}$ y C-AFM $_{x(z)}$. La energía de intercambio para la configuración de espines C-AFM $_{y(y)}$ es:

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_{ex}^{yy}(\delta a, \delta b, B) &= ((-D_0 - 2D_1 - D_2)\delta a + (D_0 - 2D_1 - D_2)\delta b - 2\mathcal{J}_1 - \mathcal{J}_2 + 4\mathcal{J}_4) S^2 \\ &+ ((\mathcal{J}_0 + 2\mathcal{J}_1 + \mathcal{J}_2 + 4\mathcal{J}_3) + (S_0 + 2D_1 + D_2)(\delta a + \delta b)) 2S_x^2\end{aligned}$$

donde $S_0 = \frac{d\mathcal{J}_{0x}}{da} + \frac{d\mathcal{J}_{0x}}{db}$ y se han considerado las deformaciones en las interacciones hasta los terceros vecinos.

La energía total del arreglo C-AFM $_{y(y)}$ incluyendo las otras contribuciones a la energía total es:

$$\mathcal{E}_{Tot}^{yy}(\delta a, \delta b, B) \simeq -2A(\delta a - \delta b)S^2 + \mathcal{E}_{el}^{xz}(\delta a, \delta b) + \mathcal{E}_D^{xz}(\delta a, \delta b, B) + \mathcal{E}_{ex}^{yy}(\delta a, \delta b, B) - g\mu_B B S_x \quad (6.31)$$

Al minimizar la energía total con respecto a la deformación δa y con respecto a S_x , se obtiene:

$$\delta a_{eq}^{yy}(B) \simeq \frac{1}{C_{el}} \left(S^2(2D_1 + D_2 + D_0 + 2A - \frac{d\mathcal{E}_D^{xz}}{da}) - 2S_x^2(S_0 + 2D_1 + D_2) \right) \quad (6.32)$$

$$S_{x,eq}^{yy}(\delta a, \delta b, B) \simeq \frac{g\mu_B B}{4(\mathcal{J}_0 + 2\mathcal{J}_1 + \mathcal{J}_2 + 4\mathcal{J}_3 + (S_0 + 2D_1 + D_2)(\delta a + \delta b))} \quad (6.33)$$

Si despreciamos δa y δb en la magnetización $S_{x,eq}^{yy}$:

$$S_{x,eq}^{yy}(B) = \frac{g\mu_B B}{4(\mathcal{J}_0 + 2\mathcal{J}_1 + \mathcal{J}_2 + 4\mathcal{J}_3)}$$

Al reemplazar esta magnetización en la ecuación 6.32, se obtiene una expresión para la deformación en función del campo magnético B :

$$\delta a_{eq}^{yy}(B) = \delta a_{eq}^{yy} - \frac{(g\mu_B B)^2}{2C_{el}} \frac{S_0 + 2D_1 + D_2}{4(\mathcal{J}_0 + 2\mathcal{J}_1 + \mathcal{J}_2 + 4\mathcal{J}_3)^2} \quad (6.34)$$

donde δa_{eq}^{yy} es la deformación en ausencia de campo magnético.

Con un planteamiento similar al descrito anteriormente, la energía de intercambio y la energía total para el arreglo C-AFM_{x(z)} son:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{ex}^{xz}(\delta a, \delta b, B) &= ((D_0 - 2D_1 - D_2)\delta a + (-D_0 - 2D_1 - D_2)\delta b - 2\mathcal{J}_1 - \mathcal{J}_2 + 4\mathcal{J}_4) S^2 \\ &\quad + ((\mathcal{J}_0 + 2\mathcal{J}_1 + \mathcal{J}_2 + 4\mathcal{J}_3) + (S_0 + 2D_1 + D_2)(\delta a + \delta b)) 2S_x^2 \\ \mathcal{E}_{Tot}^{xz}(\delta a, \delta b, B) &\simeq 2A(\delta a - \delta b)S_x^2 + B_2^0(S - S_x^2) + \mathcal{E}_{el}^{xz}(\delta a, \delta b) + \mathcal{E}_D^{xz}(\delta a, \delta b, B) \\ &\quad + \mathcal{E}_{ex}^{xz}(\delta a, \delta b, B) - g\mu_B B S_x \end{aligned} \quad (6.35)$$

A diferencia de la energía total del ordenamiento C-AFM_{y(y)} (ecuación 6.31), la energía total del arreglo C-AFM_{x(z)} incluye el término B_2^0 . Al minimizar la energía total con respecto a la deformación δa y a la magnetización S_x se obtiene:

$$\delta a_{eq}^{xz}(B) = \frac{1}{C_{el}} \left(S^2(2D_1 + D_2 - D_0 - \frac{d\mathcal{E}_D^{xz}}{da}) - 2S_x^2(S_0 + 2D_1 + D_2 + A) \right) \quad (6.36)$$

$$S_{x,eq}^{xz}(\delta a, \delta b, B) = \frac{g\mu_B B}{4(\mathcal{J}_0 + 2\mathcal{J}_1 + \mathcal{J}_2 + 4\mathcal{J}_3 + (S_0 + 2D_1 + D_2)(\delta a + \delta b) + A(\delta a - \delta b) - 1/2B_2^0)} \quad (6.37)$$

La magnetización $S_{x,eq}$ en los arreglos C-AFM_{x(z)} y C-AFM_{y(y)} depende tanto de las deformaciones en los parámetros de red como de las constantes de acoplamiento. Sin embargo, en el arreglo C-AFM_{x(z)} el valor de S_x también depende de las constantes asociadas al campo cristalino A y B_2^0 . Al despreciar δa y δb en la magnetización $S_{x,eq}^{yy}$, se obtiene:

$$S_{x,eq}^{xz}(B) = \frac{g\mu_B B}{4(\mathcal{J}_0 + 2\mathcal{J}_1 + \mathcal{J}_2 + 4\mathcal{J}_3 - 1/2B_2^0)} \quad (6.38)$$

Al reemplazar el valor de esta magnetización en la deformación δa_{eq}^{xz} (ecuación 6.36), se tiene:

$$\delta a_{eq}^{xz}(B) = \delta a_{eq}^{xz} - \frac{(g\mu_B B)^2}{2C_{el}} \frac{S_0 + 2D_1 + D_2 + A}{(B_2^0 - 2(\mathcal{J}_0 + 2\mathcal{J}_1 + \mathcal{J}_2 + 4\mathcal{J}_3))^2} \quad (6.39)$$

donde δa_{eq}^{xz} es la deformación mínima en ausencia de campo magnético para el arreglo

C-AFM_{*x(z)*}.

Las deformaciones que minimizan la energía encontrada para los arreglos C-AFM_{*x(z)*}, C-AFM_{*y(y)*} y C-AFM_{*x(z)*} son la base para el planteamiento de las condiciones 3, 4 y 5. Estas restricciones permitirán obtener ecuaciones para determinar los parámetros asociados al campo cristalino A y B_2^0 y las derivadas a las constantes de acoplamiento $D_0 = \frac{d\mathcal{J}_{0x}}{da} - \frac{d\mathcal{J}_{0x}}{db}$.

• **Condición 3: Deformaciones para campos altos**

Los resultados de las secciones anteriores mostraron que a campo nulo existían dos estados degenerados en energía que correspondían a los arreglos C-AFM_{*x(x)*} y C-AFM_{*y(y)*}. Esto permitió proponer que la deformación obtenida era un promedio de las deformaciones de cada arreglo. Ahora, se propone que a partir de B_c la mitad de los espines que se encontraba en el arreglo C-AFM_{*x(x)*} rota hasta un ordenamiento con espines C-AFM_{*x(z)*}. Sin embargo, la mitad de espines que se encontraba en C-AFM_{*y(y)*} conserva este ordenamiento. De acuerdo con esto, para el caso $B < B_c$ la deformación se obtiene al realizar un promedio entre las deformaciones δa_{eq}^{xx} y δa_{eq}^{yy} , mientras que para el caso $B \geq B_c$ los arreglos de interés son el C-AFM_{*x(z)*} y C-AFM_{*y(y)*}. Para este último caso el promedio de deformaciones se obtiene a partir de δa_{eq}^{xz} y δa_{eq}^{yy} . Debido a que experimentalmente se obtuvo que la magnetostricción forzada para el $GdCoIn_5$ es $\Delta L_{f,a}/L_{f,a} = 20 \times 10^{-6}$ (capítulo 5, tabla 5.3), se propone la relación:

$$\frac{\Delta a}{a_0} = \frac{\delta a_{prom}^{xz,yy}}{a_0} - \frac{\delta a_{prom}^{xx,yy}}{a_0} = 20 \times 10^{-6} = \frac{\Delta L_{f,a}}{L_{f,a}}$$

Al reemplazar en esta ecuación las deformaciones obtenidas de las ecuaciones 6.22 y 6.36 el resultado es:

$$\frac{\Delta L_{f,a}}{L_{f,a}} = \frac{S^2}{2C_{el}a_0} \left(2A + \frac{d\mathcal{E}_D^{xx}}{da} - \frac{d\mathcal{E}_D^{xz}}{da} \right) \quad (6.40)$$

donde $\frac{d\mathcal{E}_D^{xx}}{da}$, $\frac{d\mathcal{E}_D^{xz}}{da}$, S , a_0 y C_{el} son parámetros conocidos (tabla 6.4, sección 6.2.1).

Esta condición permite encontrar una ecuación para determinar el valor del paráme-

tro A :

$$2A = \left(\frac{2C_{el}a_0 \frac{\Delta L_{f,a}}{L_{f,a}}}{S^2} - \frac{d\mathcal{E}_D^{xx}}{da} + \frac{d\mathcal{E}_D^{xz}}{da} \right) \quad (6.41)$$

Despreciando las energías dipolares y utilizando los parámetros iniciales de la sección 6.2.1, se obtiene un valor para $A \simeq 0.5\text{K}/\text{\AA}$.

• **Condición 4: campo crítico B_c**

Se propone que a un campo crítico $B_c=2\text{T}$, las energías totales de las configuraciones C-AFM $_{x(x)}$ y C-AFM $_{x(z)}$ son iguales. Para $B > B_c$ la menor energía será la del arreglo C-AFM $_{x(z)}$. De esta forma los espines rotarán desde la configuración C-AFM $_{x(x)}$ a una C-AFM $_{x(z)}$ (figura 6.23) lo que evitará el efecto indeseado de histéresis. De acuerdo con este planteamiento se propone:

$$\mathcal{E}_{Tot,min}^{xx}(\delta a, \delta b) = \mathcal{E}_{Tot,min}^{xz}(\delta a, \delta b, B=B_c)$$

Al reemplazar las energías totales para los arreglos C-AFM $_{x(x)}$ y C-AFM $_{x(z)}$ (ecuaciones 6.20 y 6.35) se puede formular una ecuación para donde el único parámetro desconocido es el valor de B_2^0 .

$$g\mu_B B_c = 2\sqrt{((\mathcal{E}_D^{xz} + B_2^0)S^2 - \mathcal{E}_D^{xx})(2\mathcal{J}_0 + 4\mathcal{J}_1 + 2\mathcal{J}_2 + 4\mathcal{J}_3) - (B_2^0)^2} \quad (6.42)$$

Si se utilizan los valores para las energías dipolares de la tabla 6.3 y las constantes de acoplamiento de la tabla 6.2, se obtiene $B_2^0=-0.057\text{K}$. Para $B_2^0=0$ se obtiene que el campo crítico es $B_c \sim 4\text{T}$, verificando lo obtenido en las figuras 6.15 y 6.18.

• **Condición 5: Dependencia de la magnetostricción a campos altos**

Las mediciones experimentales de la magnetostricción forzada en $GdCoIn_5$ mostraron que su valor permanece constante para $2\text{T} \leq B \leq 16\text{T}$. Sin embargo, nuestros cálculos muestran que las deformaciones para los arreglos C-AFM $_{y(y)}$ y C-AFM $_{x(z)}$ tienen un comportamiento cuadrático respecto al campo magnético (ecuaciones 6.32 y 6.36). Esta diferencia de comportamiento entre el experimento y el estudio analítico hace necesario incorporar otra condición que nos permita obtener un valor constante en la magnetostricción para campos entre $2\text{T} \leq B \leq 16\text{T}$.

A campos altos $B > B_c$ se supone que la mitad de los espines se encuentran con

arreglos C-AFM_{y(y)} y la otra mitad se encuentra en el arreglo C-AFM_{x(z)}. En este caso la deformación promedio es:

$$\delta a_{prom}^{yy,xz}(B) = \frac{\delta a_{eq}^{yy}(B) + \delta a_{eq}^{xz}(B)}{2}$$

Al reemplazar en la ecuación anterior las deformaciones δa encontradas en las ecuaciones 6.32 y 6.36 se obtiene:

$$\begin{aligned} \delta a_{prom}^{yy,xz}(B) = & \frac{1}{C_{el}} \left(S^2(2D_1 + D_2 + 2A - \frac{d\mathcal{E}_D^{yy}}{da} - \frac{d\mathcal{E}_D^{xz}}{da}) \right. \\ & \left. - \frac{(g\mu_B B)^2}{2C_{el}} \left(\frac{S_0 + 2D_1 + D_2 + A}{(B_2^0 - 2(\mathcal{J}_0 + 2\mathcal{J}_1 + \mathcal{J}_2 + 4\mathcal{J}_3))^2} - \frac{S_0 + 2D_1 + D_2}{4(\mathcal{J}_0 + 2\mathcal{J}_1 + \mathcal{J}_2 + 4\mathcal{J}_3)^2} \right) \right) \end{aligned}$$

Se ha dividido la deformación promedio a campos altos en dos contribuciones. La primera es una deformación constante identificada como \mathcal{M} que no depende del campo magnético. Mientras que la segunda parte de la deformación sí depende del campo magnético y presenta una dependencia que es cuadrática. Se desea anular esta contribución para obtener un resultado compatible con el experimento.

$$\delta a_{prom}^{yy,xz}(B) = \mathcal{M} + \frac{g\mu_B}{4C_e(B_2^0 - \mathcal{J}_0 + 2\mathcal{J}_1 + \mathcal{J}_2 + 4\mathcal{J}_3)} \lambda B^2$$

Como las constantes g y μ_B son distintas de cero, se restringe la condición a $\lambda=0$:

$$\lambda = \frac{(SD(B_2^0)^2 - 4SDB_2^0(\mathcal{J}_0 + 2\mathcal{J}_1 + \mathcal{J}_2 + 4\mathcal{J}_3) + 4(A + 2SD)(\mathcal{J}_0 + 2\mathcal{J}_1 + \mathcal{J}_2 + 4\mathcal{J}_3)^2)}{16(\mathcal{J}_0 + 2\mathcal{J}_1 + \mathcal{J}_2 + 4\mathcal{J}_3)^2(B_2^0 - 2(\mathcal{J}_0 + 2\mathcal{J}_1 + \mathcal{J}_2 + 4\mathcal{J}_3))^2}$$

donde $SD = S_0 + 2D_1 + D_2$.

Si se toma $SD=0$, se obtiene la curvatura casi cero buscada para campos altos. Nótese que existirá una pequeña curvatura residual proporcional al parámetro A . Sin embargo, al despreciarla la condición 5 es:

$$S_0 = -2D_1 - D_2 = \frac{d\mathcal{J}_{0x}}{da} + \frac{d\mathcal{J}_{0y}}{db} \quad (6.43)$$

Esta ecuación no permite obtener de forma independiente los parámetros $\frac{d\mathcal{J}_{0x}}{da}$ y $\frac{d\mathcal{J}_{0y}}{db}$.

Debe mencionarse que la condición 2 (ecuación 6.29) permitió obtener una ecuación para la relación $2D_1 + D_2$ mientras que de la condición 1 (ecuación 6.25) se obtuvo

una expresión para determinar un rango de valores para D_0 . A partir de la ecuación de la condición 1 (ecuación 6.25) se obtuvo la relación $|D_0 + 2A| \leq 2.8\text{K}/\text{\AA}$ y a partir de la condición 3 se determinó el valor de $A \sim 0.5\text{K}/\text{\AA}$ (ecuación 6.41). De acuerdo con estos resultados se obtiene un rango de valores para D_0 dado por el intervalo: $-3.8\text{K}/\text{\AA} \leq |D_0| \leq 1.8\text{K}/\text{\AA}$. Si se elige un valor $D_0 = -1.35$ y se utilizan las condiciones 1, 2 y 3, se forma un sistema de ecuaciones que permiten encontrar los valores de $\frac{d\mathcal{J}_{0x}}{da} \simeq -0.8\text{K}/\text{\AA}$ y $\frac{d\mathcal{J}_{0y}}{da} \simeq 0.55/\text{\AA}$.

6.5.3. Parámetros fenomenológicos

El estudio analítico descrito en las secciones anteriores permitió obtener los parámetros necesarios para complementar las contribuciones a la energía total que se utilizaron en las simulaciones con espines clásicos (capítulo 2, sección 2.5).

Se propuso la existencia de cuatro configuraciones de espines: C-AFM $_{x(x)}$, C-AFM $_{y(y)}$, C-AFM $_{x(z)}$ y C-AFM $_{y(z)}$. En el estado fundamental los arreglos C-AFM $_{x(x)}$ y C-AFM $_{y(y)}$ tienen la menor energía. Al aplicar un campo magnético a lo largo del eje x el ordenamiento C-AFM $_{x(x)}$ rota hasta a un arreglo C-AFM $_{x(z)}$. Esto sucede a un campo finito llamado campo crítico B_c . Esta rotación de espines permite evitar observar algún tipo de histéresis. Este planteamiento es condicionado por los datos experimentales y permite encontrar parámetros fenomenológicos asociados a las contribuciones a la energía. Estos parámetros son: las derivadas en las constantes de acoplamiento hasta terceros vecinos $(\frac{d\mathcal{J}_{0x}}{da}, \frac{d\mathcal{J}_{0y}}{da}, \frac{d\mathcal{J}_1}{da}, \frac{d\mathcal{J}_2}{da})$ y las constantes A y B_2^0 asociadas al campo cristalino (capítulo 2, sección 2.3). La notación que se utilizó durante el estudio analítico fue:

$$\begin{aligned} S_0 &= \frac{d\mathcal{J}_{0x}}{da} + \frac{d\mathcal{J}_{0y}}{da} \\ D_0 &= \frac{d\mathcal{J}_{0x}}{da} - \frac{d\mathcal{J}_{0y}}{da} \\ D_1 &= \frac{d\mathcal{J}_1}{da} \\ D_2 &= \frac{d\mathcal{J}_2}{da} \end{aligned}$$

Siguiendo esta notación se plantearon cinco condiciones limitadas por los valores experimentales que permitieron obtener los parámetros desconocidos:

1. Condición 1: Máximas deformaciones posibles

Esta condición está basada en las mediciones experimentales de la referencia [30] y se impone de acuerdo con la máxima deformación en los parámetros de red que

pueden detectarse experimentalmente. De esta condición se obtuvo una relación para los parámetros desconocidos D_0 y A :

$$|2D_0 + 4A| \leq \frac{1}{S^2} \left(\Delta_{MAX} C_{el} + \frac{d\mathcal{E}_D^{yy}}{da} - \frac{d\mathcal{E}_D^{xx}}{da} \right)$$

donde Δ_{MAX} indica la máxima resolución experimental.

Veremos que la condición 3 permite obtener de forma independiente el valor de A , mientras que esta primera condición nos permite definir un rango acotado para D_0 .

2. Condición 2: Deformaciones del sistema a campo cero

Las magnetostricción espontánea $\Delta L_{s,a}/L_{s,a}$ (capítulo 5, tabla 5.4) permite obtener una expresión que relaciona los parámetros D_1 y D_2 .

$$2D_1 + D_2 = \frac{1}{S^2} \left(\frac{\Delta L_{s,a}}{L_{s,a}} C_{el} a_0 + \frac{d\mathcal{E}_D^{xx}}{da} + \frac{d\mathcal{E}_D^{yy}}{db} \right)$$

A partir del estudio analítico no es posible obtener valores independientes de D_1 y D_2 .

3. Condición 3: Deformaciones para campos altos

Experimentalmente la magnetostricción forzada $\Delta L_{f,a}/L_{f,a}$ permite obtener una expresión para determinar el valor de la constante A asociado al campo cristalino.

$$2A \simeq \left(\frac{\Delta L_{f,a}}{L_{f,a}} \frac{2C_{el} a_0}{S^2} - \frac{d\mathcal{E}_D^{xx}}{da} + \frac{d\mathcal{E}_D^{xz}}{da} \right)$$

4. Condición 4: campo crítico B_c

Las mediciones de magnetostricción mostraron un salto abrupto alrededor de un campo magnético finito que se ha llamado B_c . Con esta condición es posible obtener B_2^0 .

$$g\mu_B B_c = 2\sqrt{((\mathcal{E}_D^{xz} + B_2^0)S^2 - \mathcal{E}_D^{xx})(2\mathcal{J}_0 + 4\mathcal{J}_1 + 2\mathcal{J}_2 + 4\mathcal{J}_3) - (B_2^0)^2}$$

5. Condición 5: Dependencia de la magnetostricción a campos altos

Experimentalmente, la magnetostricción forzada longitudinal a lo largo del eje a , presentó un valor constante en el rango $2T \leq B \leq 16T$. Sin embargo, en el estudio analítico la deformación encontrada presenta un comportamiento cuadrático en

función del campo magnético. Esta diferencia hace necesario plantear una expresión que permita anular la curvatura indeseada en este rango de B . Imponer esta condición nos permite encontrar el parámetro denominado S_0 :

$$S_0 = -2D_1 - D_2 = \frac{d\mathcal{J}_{0x}}{da} + \frac{d\mathcal{J}_{0y}}{db}$$

En conjunto con las condiciones 1 y 3, es posible obtener de forma independiente los valores de $\frac{d\mathcal{J}_{0x}}{da}$ y $\frac{d\mathcal{J}_{0y}}{da}$.

No obstante, el modelo analítico es una formulación aproximada. Por tal motivo los parámetros fenomenológicos encontrados con este estudio difieren ligeramente de los parámetros usados finalmente.

Después de realizadas las estimaciones a partir del estudio analítico se tienen todos los parámetros necesarios para realizar el proceso de minimización de la energía total en el cluster considerado en el capítulo 2 (sección 2.7). Este proceso permite obtener las deformaciones en los parámetros de red a y b que minimizan la energía total. El seguimiento de esta deformación a lo largo del parámetro de red a en función del campo magnético permite construir la curva de magnetostricción que se comparará con el experimento.

6.5.4. $GdCoIn_5$

Para demostrar la validez del modelo propuesto es necesario comprobar la capacidad del algoritmo para reproducir cuantitativamente los resultados de la magnetostricción. Esta sección mostrará los resultados obtenidos para $GdCoIn_5$.

La primera parte de esta sección muestra los resultados obtenidos a partir del estudio analítico para la magnetostricción. La segunda parte utiliza los parámetros obtenidos del estudio analítico como base para implementar la aproximación de espines clásicos.

Estudio Analítico

El estudio analítico permitió obtener expresiones para determinar los valores de las derivadas en las constantes de acoplamiento hasta terceros vecinos con respecto al parámetro de red a : $\frac{d\mathcal{J}_{0x}}{da}$, $\frac{d\mathcal{J}_{0y}}{da}$, $\frac{d\mathcal{J}_{1x}}{da}$, $\frac{d\mathcal{J}_{1y}}{da}$ y las constantes de campo cristalino A y B_2^0 a partir de datos experimentales.

De acuerdo con las condiciones impuestas desde las mediciones experimentales (sección 6.5.3) y utilizando los valores para la energía dipolar y los parámetros iniciales (tabla 6.4 y sección 6.2.1), los parámetros obtenidos a partir del estudio analítico (sección 6.5.3) son:

S_0 (K/ Å)	D_0 (K/ Å)	D_{12} (K/ Å)	A (K)	B_2^0 (K)
-0.3	$-3.8 \leq D_0 < 1.8$	~ 0.6	0.5	-0.057

Tabla 6.7: Parámetros obtenidos del estudio analítico para el $GdCoIn_5$

Al utilizar estos parámetros se puede realizar un seguimiento de las energías totales analíticas para las configuraciones C-AFM $_{x(x)}$, C-AFM $_{y(y)}$, C-AFM $_{x(z)}$ y C-AFM $_{y(z)}$ en función de un campo magnético aplicado a lo largo de x (figura 6.26). A campo cero el estado fundamental esta degenerado en dos estados, C-AFM $_{x(x)}$ y C-AFM $_{y(y)}$. A medida que el campo magnético aumenta la energía del ordenamiento C-AFM $_{x(x)}$ permanece constante mientras que los demás arreglos presentan menor energía. A partir de un campo crítico $B_c \sim 2T$, los espines rotan desde el arreglo C-AFM $_{x(x)}$ al C-AFM $_{x(z)}$. La existencia de una barrera de energía entre el arreglo C-AFM $_{x(z)}$ y C-AFM $_{y(y)}$ evita que los espines roten al arreglo C-AFM $_{y(y)}$. Anteriormente esta barrera de energía no existía, por lo cual los espines rotaban hasta el arreglo que tiene la energía mas baja, el C-AFM $_{y(y)}$. Ahora los espines se mantienen en el mínimo relativo que corresponde al arreglo C-AFM $_{x(z)}$ hasta el campo de $B=16T$ donde la barrera de energía es del orden de $\approx 0,13K$ entre el arreglo C-AFM $_{x(z)}$ y el C-AFM $_{y(y)}$.

Al decrementar el campo magnético desde $B=16T$ hasta $B=0T$, los espines con arreglos C-AFM $_{x(z)}$ rotan nuevamente al ordenamiento C-AFM $_{x(x)}$ evitando que se presente algún efecto de histéresis. Este seguimiento de las energías totales en función del campo magnético es consistente con las mediciones experimentales.

Las deformaciones que minimizan la energía, encontradas a partir del estudio analítico para los arreglos C-AFM $_{x(x)}$ y C-AFM $_{x(z)}$ están consignadas en la tabla 6.8. Estas deformaciones¹² presentan valores $< 10^{-3}\text{Å}$ lo cual nos indica que estas deformaciones no serian posibles de visualizar a través de las mediciones de rayos X resonantes de la referencia [30]. Al realizar el seguimiento de estas deformaciones en función del campo magnético se obtiene la curva de magnetostricción del estudio analítico. Se propone que la mitad de los espines están formando cadenas C-AFM $_{y(y)}$ mientras que la otra mitad tendrá un ordenamiento que depende de la magnitud del campo magnético. Para campos magnéticos entre $0 \leq B < B_c$ la mitad de los espines forman arreglos C-AFM $_{x(x)}$

¹²Por la simetría del sistema se cumplen las relaciones: $\delta a_{equi}^{xx} = \delta b_{equi}^{yy}$, $\delta b_{equi}^{xx} = \delta a_{equi}^{yy}$, $\delta a_{equi}^{xz} = \delta b_{equi}^{yz}$ y $\delta b_{equi}^{xz} = \delta a_{equi}^{yz}$.

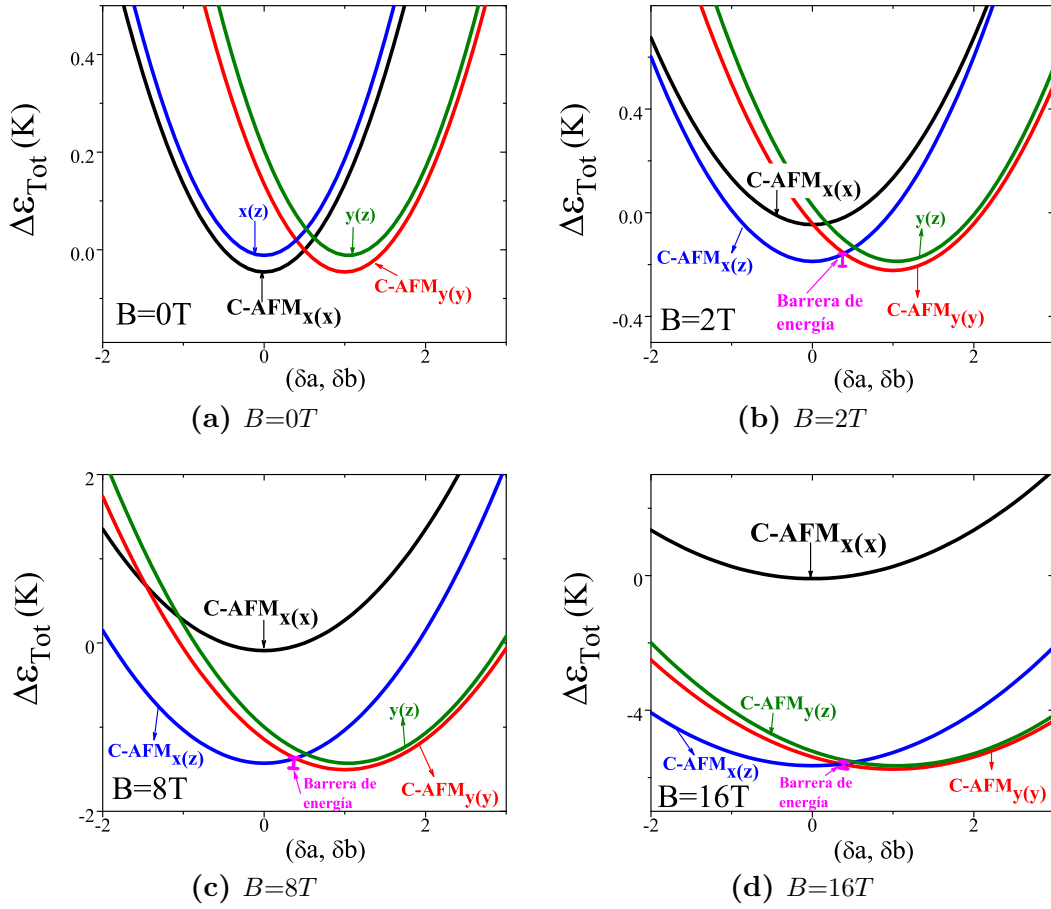


Figura 6.26: Movimiento de los mínimos de energía en función del campo magnético para los ordenamientos C-AFM_{x(x)}, C-AFM_{y(y)}, C-AFM_{x(z)} y C-AFM_{y(z)} con $B \parallel x$

mientras que para campos entre $B_c \leq B \leq 16T$ se plantea que la mitad de los espines forman arreglos C-AFM_{x(z)}. La tabla 6.8 muestra también las deformaciones promedio a campo cero ($B=0$) y en el campo crítico ($B=B_c$). Estos valores hicieron parte de las condiciones impuestas en el estudio analítico. Para $B=0$ la deformación es el promedio entre las deformaciones a lo largo de a para los arreglos C-AFM_{x(x)} y C-AFM_{y(y)}. Mientras que para $B=B_c$ es el promedio de las deformaciones entre los arreglos C-AFM_{x(z)} y C-AFM_{y(y)}.

δa_{eq}^{xx} (Å)	δb_{eq}^{yy} (Å)	$\delta a_{prom}^{xx,yy}/a_0$ ($B=0$)	δa_{eq}^{xz} (Å)	δb_{eq}^{xz} (Å)	$\delta a_{prom}^{xx,xz}/a_0$ ($B > B_c$)
-4.34×10^{-4}	6.14×10^{-4}	19.7×10^{-6}	-2.6×10^{-4}	7.7×10^{-4}	38.4×10^{-6}

Tabla 6.8: Deformaciones mínimas obtenidas para los arreglos C-AFM_{x(x)} y C-AFM_{y(y)}, en el estudio analítico del $GdCoIn_5$

Para realizar la comparación con la medición de la magnetostricción forzada debe realizarse la resta de la contribución de la magnetostricción espontánea. La deformación asociada al arreglo C-AFM_{y(y)} es identificada Δa_{eq}^{yy} mientras que la deformación aso-

ciada a los arreglos C-AFM_{x(x)} o C-AFM_{x(z)} es identificada como $\Delta a_{eq}^{xx \rightarrow xz}$. Consistente con esta notación se plantea:

$$\frac{\Delta a_{eq}(B)}{a_0} = \frac{\delta a_{eq}(B) - \delta a_{eq}(B=0)}{a_0}$$

La deformación total (magnetostricción teórica) se calcula de acuerdo al promedio:

$$\frac{\Delta a}{a_0} = \frac{\Delta a_{eq}^{yy} + \Delta a_{eq}^{xx \rightarrow xz}}{2a_0}$$

La dependencia de estas deformaciones con el campo magnético se muestra en la figura 6.27. En esta gráfica puede observarse el salto abrupto alrededor de $B_c \sim 2\text{T}$ en la deformación $\Delta a_{eq}^{xx \rightarrow xz}/a_0$ mientras la deformación $\Delta a_{eq}^{yy}/a_0$ posee una leve curvatura consistente con la ecuación 6.32.

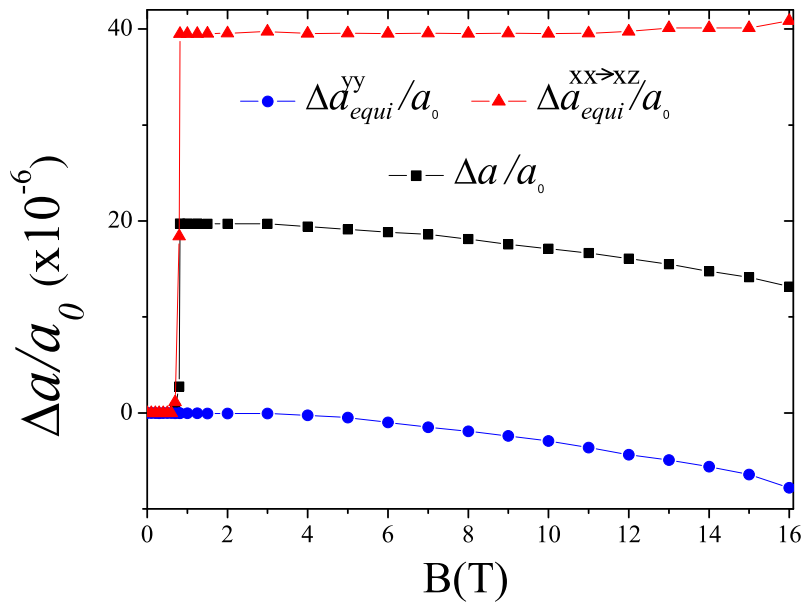


Figura 6.27: Deformaciones obtenidas a través del estudio analítico para el $GdCoIn_5$

Al comparar la deformación obtenida $\Delta a/a_0$ desde el estudio analítico con el experimento de magnetostricción se observa que ambos comportamientos son similares (figura 6.28). La diferencia más sobresaliente existe a campos altos. Experimentalmente para $2\text{T} \leq B \leq 16\text{T}$ la magnetostricción permanece constante mientras que en el estudio analítico esta magnetostricción decae. A pesar que la condición de curvatura cero es parte de la condición 3, esta curvatura indeseada se debe a la aproximación realizada donde no se excluyó la contribución de A .

En consistencia con el estudio analítico se debe proponer para corregir la curvatura a campo alto nuevos valores para los parámetros $\frac{d\mathcal{J}_{0x}}{da}$ y $\frac{d\mathcal{J}_{0y}}{da}$. Estos parámetros pueden

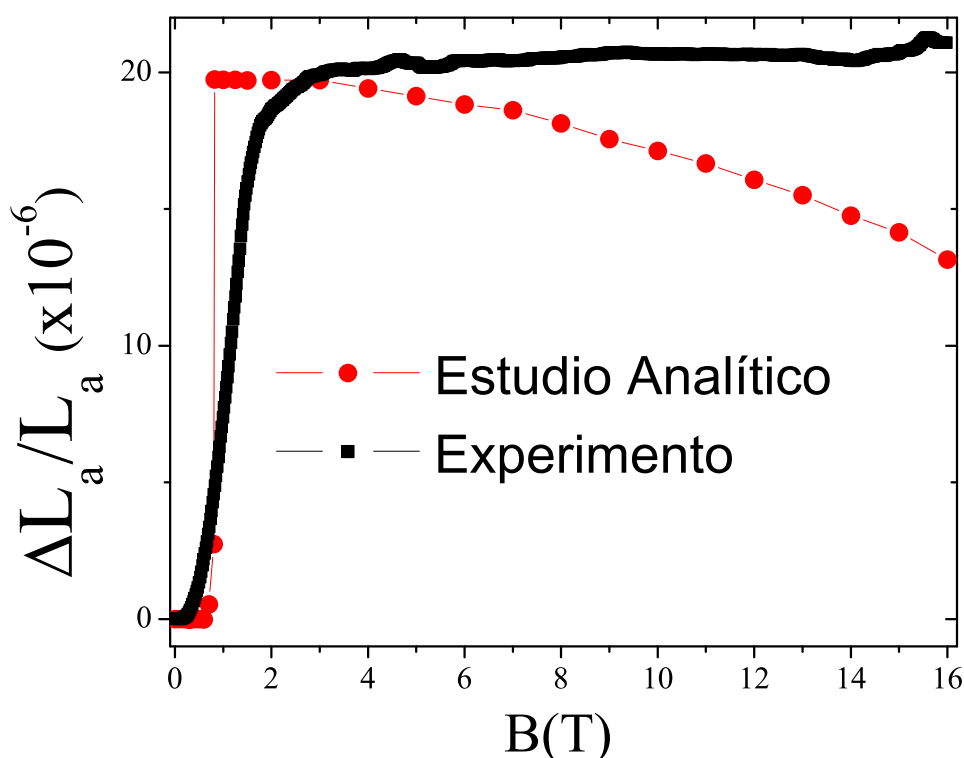


Figura 6.28: Comparación entre la magnetostricción forzada a lo largo del eje a resultante del estudio analítico y la magnetostricción experimental

modificar la curvatura de la magnetostricción a campo altos (ecuación 6.43). Como se verá en la siguiente sección un pequeño cambio en estos parámetros es suficiente para lograr un buen acuerdo a campos altos.

Parámetros finales

El estudio analítico permitió obtener los parámetros necesarios para complementar la expresión de la energía total del sistema. Tener todos los parámetros que hacen parte de la energía total permite la implementación de la aproximación de espines clásicos. Este desarrollo es más completo que el estudio analítico y permite considerar otros ordenamientos de espines. Además, permite que la energía dipolar no sólo se encuentre en una aproximación a primer orden sino en todas las contribuciones de todos los espines¹³.

Se realiza un ajuste más sutil de los valores encontrados en el estudio analítico. Esto permite encontrar nuevos parámetros que mejoran la curva de magnetostricción obtenida del estudio analítico (figura 6.29). Por otra parte, la tabla 6.8 compara los parámetros obtenidos a través de las distintas técnicas utilizadas. Puede observarse que los parámetros encontrados del modelo final son similares. Estos resultados verifican la

¹³Las simulaciones se realizaron con un total de $N=12^3$ espines.

validez del estudio analítico (tabla 6.9).

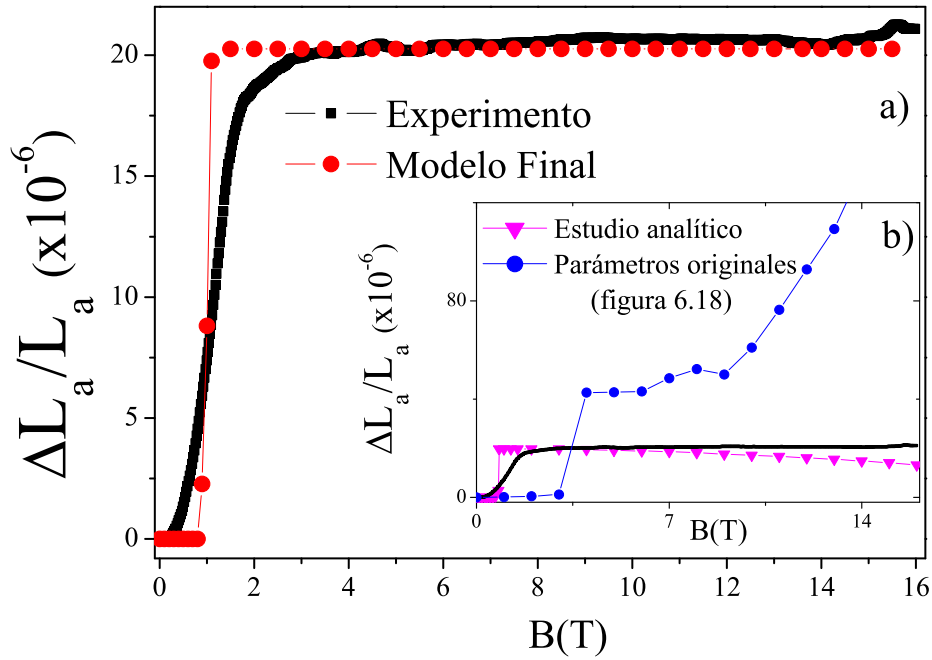


Figura 6.29: Comparación entre la curva experimental de la magnetostricción forzada a lo largo del eje a y los parámetros finales.
b) Comparación entre las curvas de magnetostricción obtenidas desde el estudio analítico y los parámetros ab-initio.

Parámetro	DFT/fenomenológico	Analíticos	Modelo final
S_0 (K/Å)	7.00	-0.3	-0.78
D_0 (K/Å)	20.00	-1.35	2.0
D_{12} (K/Å)	-20.00	0.6	0.53
A (K)	0.40	0.5	0.49
B_2^0	-0.050	-0.057	-0.058
Bc (T)	4.0	2.0	1.8
δa_{eq}^{xx} (Å)	-7.8×10^{-3}	-4.3×10^{-4}	-4.3×10^{-4}
δb_{eq}^{xx} (Å)	0.6×10^{-3}	6.1×10^{-4}	6.1×10^{-4}
δa_{eq}^{xz} (Å)	-7.3×10^{-3}	-2.6×10^{-4}	-2.5×10^{-4}
δb_{eq}^{xz} (Å)	-0.6×10^{-3}	4.7×10^{-4}	4.4×10^{-4}

Tabla 6.9: Comparación entre los diferentes parámetros obtenidos para el $GdCoIn_5$

Todas las deformaciones mínimas mostradas en la tabla 6.9 obtenidas del modelo analítico y del modelo final del $GdCoIn_5$ cumplen la condición impuesta $|\delta a| < 10^{-3} \text{Å}$. Esta condición también se cumple para el estudio realizado en el $GdRhIn_5$.

6.5.5. $GdRhIn_5$

Para el estudio de la magnetostricción en el sistema $GdRhIn_5$ se utilizaron las constantes de acoplamiento hasta quintos vecinos (sección 6.2.1) encontradas a través de DFT (tabla 6.2). Los parámetros obtenidos por las distintas técnicas son consignados en la tabla 6.10, mientras que la figura 6.30 muestra la comparación entre la magnetostricción obtenida del modelo final y la curva de magnetostricción experimental.

Parámetro	DFT/fenomenológico	Analíticos	Modelo final
S_0 (K/Å)	7.00*	-2.0	-5.30
D_0 (K/Å)	20.00*	0.5	0.50
D_{12} (K/Å)	-20.00*	0.3	0.132
A (K)	0.40	1.3	1.26
B_2^0	-0.057	-0.02	-0.019
Bc (T)	4.0	1.6	1.6
δa_{eq}^{xx} (Å)	-8.2×10^{-3}	-4.9×10^{-4}	-4.8×10^{-4}
δb_{eq}^{xx} (Å)	0.7×10^{-3}	6.9×10^{-4}	7.2×10^{-4}
δa_{eq}^{xz} (Å)	-7.4×10^{-3}	-0.3×10^{-4}	-0.2×10^{-4}
δb_{eq}^{xz} (Å)	-0.5×10^{-3}	1.4×10^{-4}	1.3×10^{-4}

Tabla 6.10: Comparación entre los diferentes parámetros obtenidos para el $GdRhIn_5$. (*) indica que se emplearon los valores encontrados para el $GdCoIn_5$.

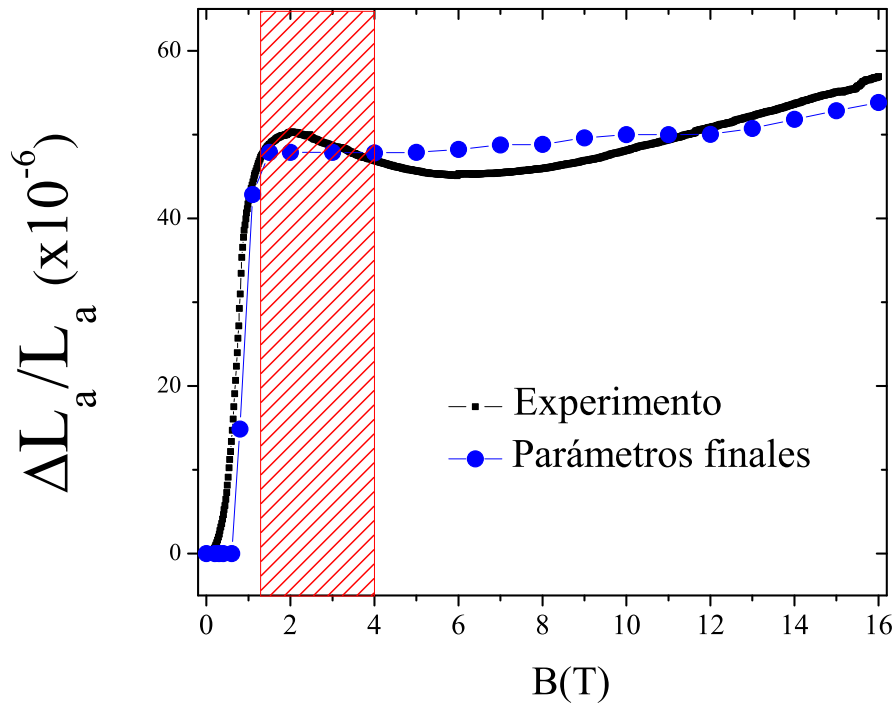


Figura 6.30: Comparación entre la magnetostricción forzada a lo largo del eje a obtenida con los parámetros finales y la medición experimental para el $GdRhIn_5$.

Nótese que la curva de magnetostricción para $GdRhIn_5$ presenta una curvatura entre $1.5\text{T} < B < 4\text{T}$. Se realizaron variaciones en los parámetros del modelo, pero sin embargo, nuestras simulaciones no permitieron observar esta curvatura. Este resultado puede ser consistente con las mediciones de susceptibilidad magnética dado que en estas mediciones se observó la existencia de una contribución magnética espúrea y es posible que sea esta impureza la causante de estas curvaturas en la magnetostricción¹⁴.

6.6. Modificaciones en el estudio analítico

Experimentalmente, se realizaron mediciones de la magnetostricción forzada longitudinal a lo largo del eje c ($\Delta L_{f,c}/L_{f,c}$) para el $GdCoIn_5$ (capítulo 6). Se busca obtener:

$$\Delta L_{f,c}/L_{f,c} = \delta c/c_0 \quad (6.44)$$

donde c_0 es el parámetro de red c inicial. Las mediciones realizadas por difracción de rayos X (DRX) determinaron que $c_0=7.469(2)$ Å (capítulo 4).

El modelo propuesto en este caso sólo incluye la deformación a lo largo del parámetro de red c ($\delta c \neq 0$ y $\delta a=\delta b=0$). Con esta consideración la energía total esta formada por las energías de intercambio $\mathcal{E}_{ex}(\delta c)$, dipolar $\mathcal{E}_D(\delta c)$, elástica $\mathcal{E}_{el}(\delta c)$ y Zeeman \mathcal{E}_z . La contribución debida al campo cristalino con respecto a δa y δb es despreciada y se utilizará el valor final de B_2^0 reportado en la tabla 6.9

El estudio analítico para las mediciones longitudinales a lo largo del eje c propone solamente incluir las configuraciones C-AFM $_{x(x)}$ y C-AFM $_{y(y)}$. Las energías totales para estos arreglos se definen como:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{Tot}^{xx}(\delta c, B) &= \mathcal{E}_{CEF}(\delta c, B) + \mathcal{E}_{ex}^{xx}(\delta c, B) + \mathcal{E}_D^{xx}(\delta c, B) + \mathcal{E}_{el}(\delta c) + \mathcal{E}_z(B) \\ \mathcal{E}_{Tot}^{yy}(\delta c, B) &= \mathcal{E}_{CEF}(\delta c, B) + \mathcal{E}_{ex}^{yy}(\delta c, B) + \mathcal{E}_D^{yy}(\delta c, B) + \mathcal{E}_{el}(\delta c) + \mathcal{E}_z(B) \end{aligned} \quad (6.45)$$

Al aplicar un campo magnético a lo largo del eje c , los espines de los arreglos C-AFM $_{x(x)}$ y C-AFM $_{y(y)}$ tenderán a alinearse con el campo magnético. A diferencia del análisis realizado cuando el campo magnético se encontraba a lo largo de x , ahora la energía del arreglo C-AFM $_{x(x)}$ varía en función del campo magnético. Además, debido a la

¹⁴Las mediciones de magnetostricción son una medición macroscópica. Esto indica que su medición implica también la medición de impurezas, dislocaciones etc...

simetría tetragonal del sistema la variación es la misma entre los arreglos C-AFM_{x(x)} y C-AFM_{y(y)} indicando que sólo existe un mínimo energía¹⁵.

Las energías de intercambio por sitio para las configuraciones son:

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_{ex}^{xx}(\delta c, B) = \mathcal{E}_{ex}^{yy}(\delta c, B) \simeq & \left(-\frac{d\mathcal{J}_2}{dc}\delta c + (-2\mathcal{J}_1 - \mathcal{J}_2 + 4\mathcal{J}_4) \right) S^2 \\ & + \left(\mathcal{J}_0 + 2\mathcal{J}_1 + \mathcal{J}_2 + 4\mathcal{J}_3 + \frac{d\mathcal{J}_2}{dc}\delta c \right) 2S_z^2\end{aligned}\quad (6.46)$$

Al minimizar la energía total (ecuación 6.45) respecto a δc y considerando la energía dipolar a primer orden se obtiene:

$$\delta c_{eq}^{xx} = \delta c_{eq}^{yy} = -\frac{1}{C_{el}} \left(S^2 \left(\frac{d\mathcal{J}_2}{dc} - \frac{d\mathcal{E}_D}{dc} \right) + 2S_z^2 \left(\frac{d\mathcal{J}_2}{dc} + B_2^0 \right) \right) \quad (6.47)$$

Al minimizar la energía total (ecuación 6.45), con respecto a la magnetización $S_{z,eq}$:

$$S_{z,eq}^{xx}(\delta c, B) = S_{z,eq}^{yy}(\delta c, B) = \frac{g\mu_B B}{2 \left(\mathcal{J}_0 + 2\mathcal{J}_1 + \mathcal{J}_2 + 4\mathcal{J}_3 + \frac{d\mathcal{J}_2}{dc}\delta c + 2B_2^0\delta c \right)}$$

Debido a que la contribución de las constantes de acoplamiento es mucho mayor que los términos que incluyen deformaciones ($\frac{d\mathcal{J}_2}{dc}\delta c + 2B_2^0\delta c \ll (\mathcal{J}_0 + 2\mathcal{J}_1 + \mathcal{J}_2 + 4\mathcal{J}_3)$) se obtiene:

$$S_{z,eq}^{xx}(B) = S_{z,eq}^{yy}(B) = \frac{g\mu_B B}{2(\mathcal{J}_0 + 2\mathcal{J}_1 + \mathcal{J}_2 + 4\mathcal{J}_3)}$$

Al reemplazar esta ecuación en la deformación que minimiza la energía (ecuación 6.47) la deformación de equilibrio es:

$$\begin{aligned}\delta c_{eq}^{xx} = \delta c_{eq}^{yy} = & \frac{S^2}{C_{el}} \left(\frac{d\mathcal{J}_2}{dc} - \frac{d\mathcal{E}_D}{dc} \right) \\ & - \frac{(g\mu_B B)^2}{8C_{el}} \frac{-\frac{d\mathcal{E}_D}{dc}}{(\mathcal{J}_0 + 2\mathcal{J}_1 + \mathcal{J}_2 + 4\mathcal{J}_3)^2} \left(\frac{d\mathcal{J}_2}{dc} + 2B_2^0 \right)\end{aligned}\quad (6.48)$$

Las deformaciones obtenidas presentan dos contribuciones. Una con un valor constante que no dependen del campo mientras la otra contribución es cuadrática respecto al

¹⁵En el caso cuando el campo magnético se encontraba a lo largo del eje x el modelo propuso la existencia de dos mínimos de energía.

campo B^2 . Como $\delta c_{eq}^{xx} = \delta c_{eq}^{yy} = \delta c_{eq}$ se utilizará la notación δc_{eq} :

$$\delta c_{eq} = \delta c(B=0) - \frac{(g\mu_B B)^2}{2C_{el}} \frac{-\frac{d\mathcal{E}_D}{dc}}{(2(\mathcal{J}_0 + 2\mathcal{J}_1 + \mathcal{J}_2 + 4\mathcal{J}_3))^2} \left(\frac{d\mathcal{J}_2}{dc} + 2B_2^0 \right) \quad (6.49)$$

Si se utiliza los parámetros $C_{el} = 70000 \text{ K/\AA}$, $\frac{d\mathcal{E}_D}{dc} \simeq 0.5 \text{ K/\AA}$, $S = 7/2$ y $\frac{d\mathcal{J}_2}{dc} = 1 \text{ K/\AA}$ se obtiene una deformación que minimiza la energía a campo cero con $|\delta c| \ll 10^{-4} \text{ \AA}$. Este valor sigue estando por fuera de la resolución de las mediciones experimentales de rayos X resonantes de la referencia [30].

El modelo propone que la deformación promedio total del sistema es una contribución de las deformaciones con respecto a los ordenamientos C-AFM $_{x(x)}$ y C-AFM $_{y(y)}$. En este caso ambas deformaciones son iguales y debido a esto se conserva la simetría tetragonal del sistema. Se plantea para la deformación promedio:

$$\frac{\delta c_{prom}^{xx,yy}}{c_0} = \frac{1}{2} \left(\frac{\delta c_{eq}^{xx}}{c_0} + \frac{\delta c_{eq}^{yy}}{c_0} \right) = \frac{\delta c_{eq}}{c_0} \quad (6.50)$$

Para realizar la comparación con la medición experimental se plantea la deformación relativa respecto a la deformación a campo nulo:

$$\frac{\Delta c}{c_0}(B) = \frac{\delta c_{prom}^{xx,yy}(B)}{c_0} - \frac{\delta c_{prom}^{xx,yy}(B=0)}{c_0} \quad (6.51)$$

Empíricamente se obtuvo $\Delta L_{s,c}/L_{s,c} = -1.2 \times 10^{-5}$. Si se impone este resultado como condición, se puede reemplazar este valor en las ecuaciones 6.51 y 6.50 para obtener una expresión que permite encontrar el valor para $\frac{d\mathcal{J}_2}{dc}$:

$$\frac{d\mathcal{J}_2}{dc} = \left(\frac{\Delta L_{s,c}}{L_{s,c}} \frac{2C_{el}c_0}{S^2} \right) + \frac{d\mathcal{E}_D}{dc} \sim -1 \text{ K/\AA}. \quad (6.52)$$

Al realizar el seguimiento de la deformación en función del campo magnético, se observa que existe una diferencia con respecto a la curva obtenida experimentalmente (figura 6.31). Sin embargo, cálculos realizados con DFT por V. Vildosola y colaboradores determinaron que las constantes elásticas en los sistemas de $GdCoIn_5$ son diferentes cuando se realizan esfuerzos en direcciones contrarias (apéndice D). Éste planteamiento permitió modificar los valores de las constantes elásticas para deformaciones a lo largo del eje c (figura 6.32).

Particularmente, se reprodujeron los resultados de la magnetostricción forzada a lo largo del eje c (figura 6.33) con un valor de $C_{el} = 60000 \text{ K/\AA}$. Con esta constante elástica la

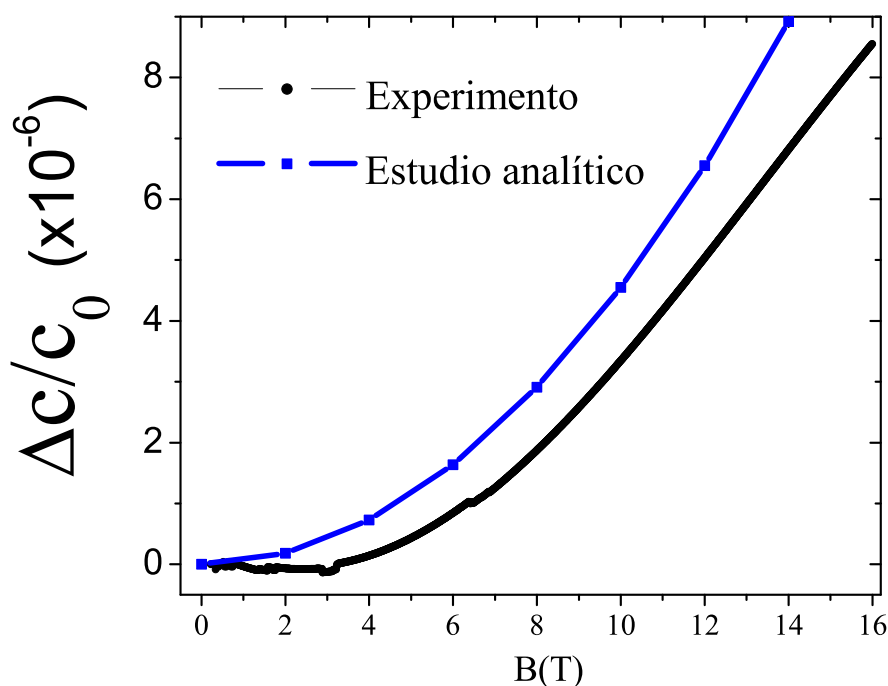


Figura 6.31: Comparación de la magnetostricción del estudio analítico y la experimental utilizando una constante elástica $C_{el}=70000\text{K}/\text{\AA}$.

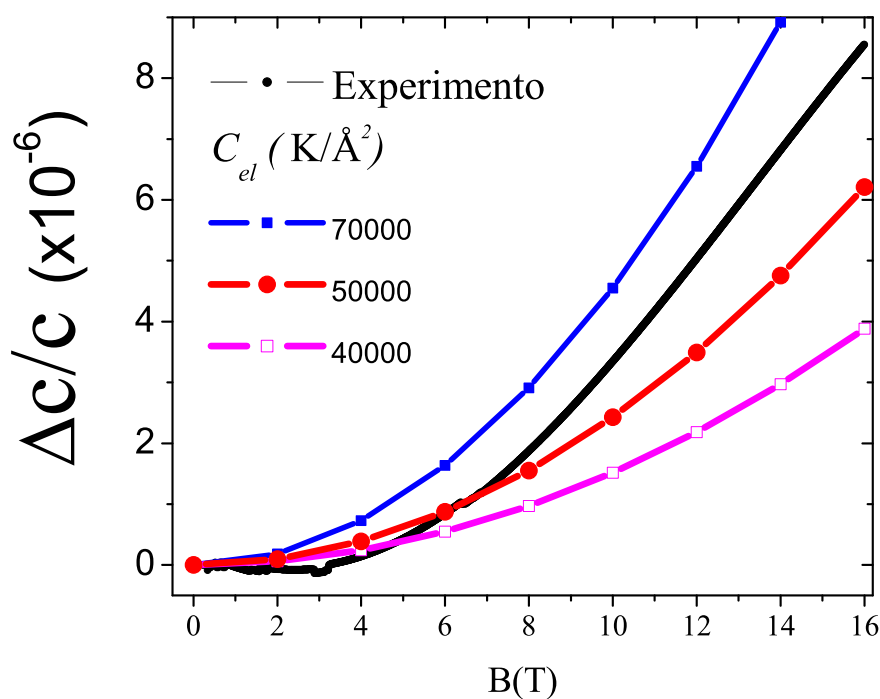


Figura 6.32: Comparación de la magnetostricción del estudio analítico y la magnetostricción experimental para diferentes valores de la constante elástica

deformación a campo cero encontrada es $\delta c(B=0)=-9.02 \times 10^{-5}\text{\AA}$. La tabla 6.11 compara la magnetostricción espontánea y forzada ($B=16\text{T}$) obtenida con los parámetros

finales del modelo de espines clásicos y los valores experimentales (capítulo 5).

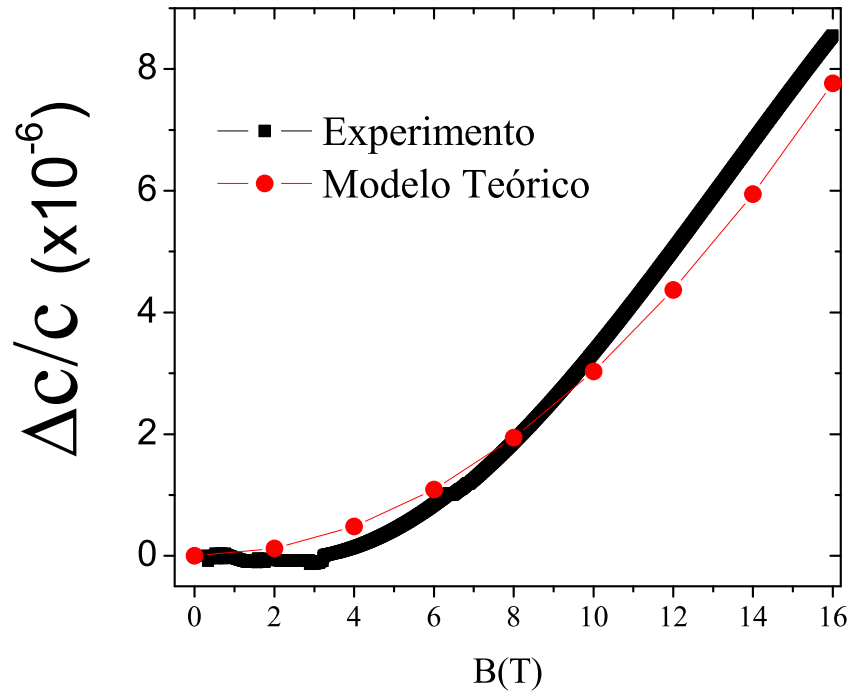


Figura 6.33: Comparación de la magnetostricción con parámetros finales y la magnetostricción experimental.

Sistema	$\frac{\Delta L_{s,c}}{L_{s,c}}$ Mod.	$\frac{\Delta L_{s,a}}{L_{s,a}}$ Exp.	$\frac{\Delta L_{f,a}}{L_{f,a}}$ (B=16T) Mod.	$\frac{\Delta L_{f,a}}{L_{f,a}}$ (B=16T) exp
$GdCoIn_5$	-1.1×10^{-5}	-1.2×10^{-5}	7.8×10^{-6}	8.8×10^{-6}

Tabla 6.11: Comparación entre la magnetostricción a lo largo del eje c del modelo final y el experimento, en el sistema $GdCoIn_5$.

6.7. Conclusiones

1. Se reprodujeron las mediciones de magnetostricción forzada en los sistemas a base de Gd . Para lograrlo, se utilizó una aproximación de espines clásicos en la que se planteó que la energía total del sistema tenía las siguientes contribuciones: energía de intercambio \mathcal{E}_{ex} , energía dipolar \mathcal{E}_D , energía del campo cristalino \mathcal{E}_{CEF} , energía elástica \mathcal{E}_{el} y energía Zeeman \mathcal{E}_z .
2. Mostramos que para las energías \mathcal{E}_{ex} , \mathcal{E}_D y \mathcal{E}_{CEF} es necesario incluir la dependencia con las deformaciones en los parámetros de red para obtener óptimos resultados.

3. Las deformaciones encontradas en los parámetros de red son del orden de lo 10^{-4}\AA . Este cambio sutil hace de la técnica de magnetostricción una medición poderosa para cuantificar cambios magnetoestructurales.
4. El modelo propuesto permitió obtener valores asociados al campo cristalino como lo son los valores de B_2^0 y A (asociado al parámetro O_2^0 , apéndice A). Generalmente, estos parámetros suelen obtenerse a partir otras técnicas de medición (ejemplo: EPR Electronic Paramagnetic Resonance). Este resultado podría indicar otra fortaleza poco estudiada de la técnica de magnetostricción.
5. La comparación entre los valores de magnetostricción obtenidos con los parámetros finales del modelo de espines clásicos y los valores experimentales, confirma la veracidad del modelo propuesto en este capítulo (tabla 6.12).

Sistema	$\frac{\Delta L_{s,a}}{L_{s,a}} 10^{-6}\text{Mod.}$	$\frac{\Delta L_{s,a}}{L_{s,a}} 10^{-6}\text{Exp.}$	$\frac{\Delta L_{f,a}}{L_{f,a}} 10^{-6}\text{Mod.}$	$\frac{\Delta L_{f,a}}{L_{f,a}} 10^{-6}\text{exp}$
$GdCoIn_5$	19.7	25.0	19.8	20.0
$GdRhIn_5$	26.3	34.0	48.9	49.0

Tabla 6.12: Comparación entre los valores de magnetostricción obtenidos desde el modelo y el experimento

Es posible observar de la tabla 6.12 que los valores que presentan mayor discrepancia con respecto al experimento son los de la magnetostricción espontánea, los cuales se obtuvieron a través del desarrollo empírico del capítulo 5. Mientras que los valores de la magnetostricción forzada presentan un excelente acuerdo con los datos experimentales.

Capítulo 7

Conclusiones

En este capítulo, se resaltan las conclusiones más importantes y representativas de los resultados presentados en los capítulos 4, 5 y 6. En dichos capítulos se presentaron conclusiones específicas, mientras que, en este capítulo se enfatizan las propiedades y características físicas en común de los sistemas estudiados.

Desde el punto de vista magnético los sistemas estudiados presentan transiciones antiferromagnéticas (AFM) asociadas al ion de Gd^{3+} . Sin embargo, este trabajo se centró en las propiedades magnetoelásticas. Experimentalmente, se evidenció la alta precisión y sensibilidad que presenta la técnica de la dilatometría por el método capacitivo frente a otras técnicas como la difracción de rayos X o de neutrones. Las mediciones de la magnetostricción forzada a lo largo del eje a muestran un comportamiento similar para los dos sistemas estudiados: el $GdCoIn_5$, y el $GdRhIn_5$. Esta magnetostricción presentó un salto abrupto para campos del orden de 2T y $T < T_N$, con efectos casi nulos para $T \geq T_N$ y para las mediciones a lo largo del eje c . Para comprender las mediciones experimentales se propuso un modelo de espines clásicos que permitió reproducir exitosamente la magnetostricción forzada a lo largo de los ejes a y c a baja temperatura. Teóricamente, el modelo propuesto sólo consigue explicar las mediciones de magnetostricción si se incorporan en la energía total las energías de intercambio, dipolar, elástica, Zeeman y los efectos de campo cristalino. Asimismo, el éxito del modelo depende de incluir en él las deformaciones en los parámetros de red, las cuales afectan de forma directa las diferentes contribuciones a la energía total (excepto la energía Zeeman). En todos los sistemas estudiados el resultado del modelo implica la pérdida de la simetría tetragonal aún en campo cero, lo que sugiere que este comportamiento puede ser común en los sistemas a base de Gd con ordenamientos antiferromagnéticos tipo cadenas (C-AFM). A modo de resumen, a continuación señalaremos las principales conclusiones extraídas sobre los sistemas de estudio ($GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$) y el modelo de espines clásicos:

- Los sistemas estudiados presentaron una anisotropía magnética para campos de algunos tesla y $T < T_N$, ésta anisotropía se hizo mas evidente en las mediciones de magnetostricción forzada.
- Se propusieron modelos teóricos que permitieron reproducir exitosamente las mediciones de susceptibilidad magnética, calor específico y magnetostricción.
- Para reproducir las mediciones de la magnetostricción, se propuso un modelo de espines clásicos que incluyó las energías de intercambio, dipolar, Zeeman, elástica y efectos de campo cristalino.
- El modelo propuesto encontró que los cambios bruscos observados en las curvas de la magnetostricción forzada están relacionados con la rotación de los momentos magnéticos. En particular, se mostró que existe un ordenamiento antiferromagnético tipo cadenas a lo largo del eje c que debe estar presente para la reproducción óptima del experimento.
- El modelo de espines clásicos evidenció la pérdida de la simetría tetragonal en los sistemas estudiados. Ésta pérdida de simetría podría estar presente también en otros sistemas a base de Gd con propiedades similares ($GdAg_2$ y $GdNi_2BC_2$). Sin embargo, para profundizar en la relación entre las interacciones electrónicas y las deformaciones en la red, resultaría interesante utilizar otras técnicas experimentales (ultrasonido resonante RUS, DRX o neutrones resonantes) que permitan identificar las deformaciones de la red.

Capítulo 8

Perspectivas

El estudio magnetoelástico realizado en este manuscrito, puede extenderse a otros sistemas a base de Gadolinio. Particularmente, en esta tesis se comenzó el estudio magnetoelástico de monocristales de $GdRhIn_5$ dopados con Cadmio. Estos monocristales poseen una estequiometría $GdRh(Cd_xIn_{1-x})_5$ con $x = 0.025, 0.05, 0.075$ y 0.1 . Estos monocristales fueron crecidos a través del método de flujo de Indio por Raimundo Lora Serrano en el instituto de física (INFIS) de la Universidade Federal de Uberlândia (Brasil).

De forma similar que en los sistemas $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$, los resultados más llamativos de estos sistemas dopados con Cadmio se obtuvieron cuando se realizaron las mediciones de susceptibilidad magnética y magnetostricción para campos magnéticos altos. Para el caso de $GdRh(Cd_xIn_{1-x})_5$ con $x = 0.025$, las mediciones de susceptibilidad magnética y magnetostricción forzada presentaron el mismo comportamiento que para los sistemas $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$. De igual forma que en estos sistemas, se utilizó el modelo de espines clásicos (capítulo 6) para comprender y reproducir de forma exitosa las mediciones de magnetostricción. Sin embargo, para las otras concentraciones de Cadmio ($x > 0.025$) no se logró reproducir estas mediciones. Esto sugiere, que quedan muchos aspectos para mejorar de este modelo, de forma que permitan generalizarlo para comprender e interpretar las mediciones de magnetostricción de otros sistemas a base de Gd .

A continuación se presentarán algunos resultados en los sistemas $GdRh(Cd_xIn_{1-x})_5$.

8.1. Caracterización primaria

El análisis químico utilizando la espectrometría por dispersión de energía permitió verificar la correcta estequiometría de las muestras, mientras que el análisis estruc-

tural por medio de la difracción de rayos X confirmó la estructura tetragonal. Ésta última técnica, también permitió obtener los parámetros de red asociados a cada uno de los sistemas (Tabla 8.1).

$GdRh(Cd_xIn_{1-x})_5$	a	c
$x=0.025$	4.612(3)	7.437(7)
$x=0.050$	4.618(7)	7.442(6)
$x=0.075$	4.623(5)	7.451(6)
$x=0.100$	4.634(3)	7.454(4)

Tabla 8.1: Parámetros de red para los monocristales de $GdRh(Cd_xIn_{1-x})_5$

8.2. Susceptibilidad magnética

Los sistemas $GdRh(Cd_xIn_{1-x})_5$ para todas las concentraciones x presentaron ordenamientos antiferromagnéticos con temperaturas cercanas a $T_N=39.0\pm0.3K$. Análogamente a los sistemas $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$ las mediciones de susceptibilidad magnética mostraron la existencia de un eje fácil de magnetización y una anisotropía magnética para campos bajos y $T < T_N$ (figuras 8.1-8.4). Estas mediciones también mostraron que la susceptibilidad perpendicular al eje c (χ_\perp) presenta el mayor cambio con respecto al campo magnético externo. Mientras que la susceptibilidad paralela al eje c (χ_\parallel) se mantiene casi invariante con respecto al campo aplicado.

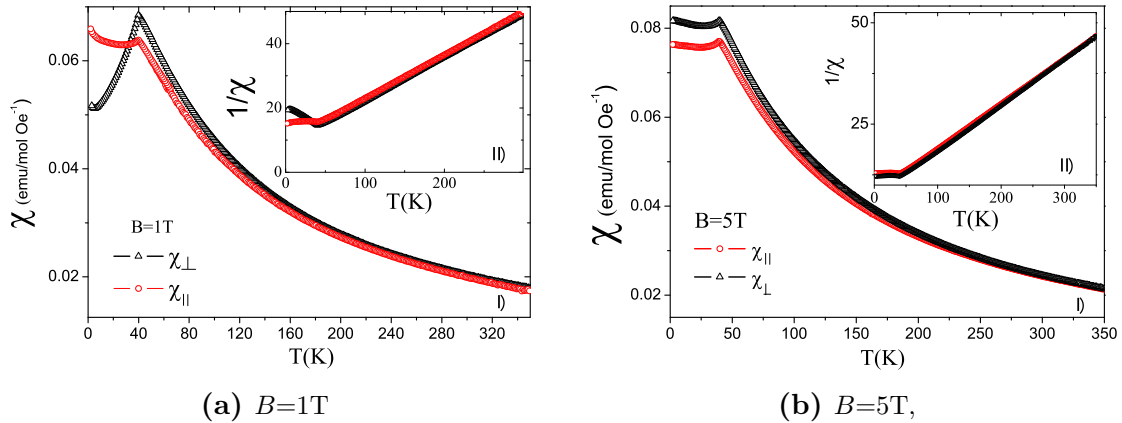


Figura 8.1: I) susceptibilidad magnética para $GdRh(Cd_xIn_{1-x})_5$ con $x=0.025$. II) inversa de la susceptibilidad magnética.

A medida que aumenta la concentración de Cadmio ($x > 0.0025$) se observan nuevos comportamientos en la susceptibilidad magnética (figuras 8.2 - 8.4). Específicamente, además del salto observado en T_N también se visualiza una anomalía alrededor de $T \simeq 20K$. A pesar de que se desconoce el origen de esta anomalía, se observa como ésta

varia con respecto al campo magnético externo.

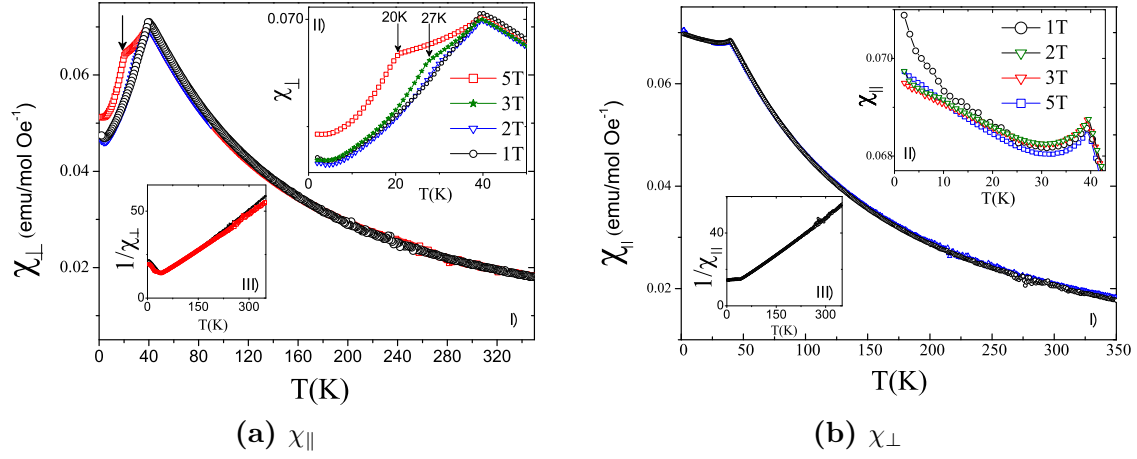


Figura 8.2: I) Susceptibilidad magnética para $GdRh(Cd_xIn_{1-x})_5$ con $x=0.05$, II) Rango acotado en temperatura, III) inversa de la susceptibilidad magnética.

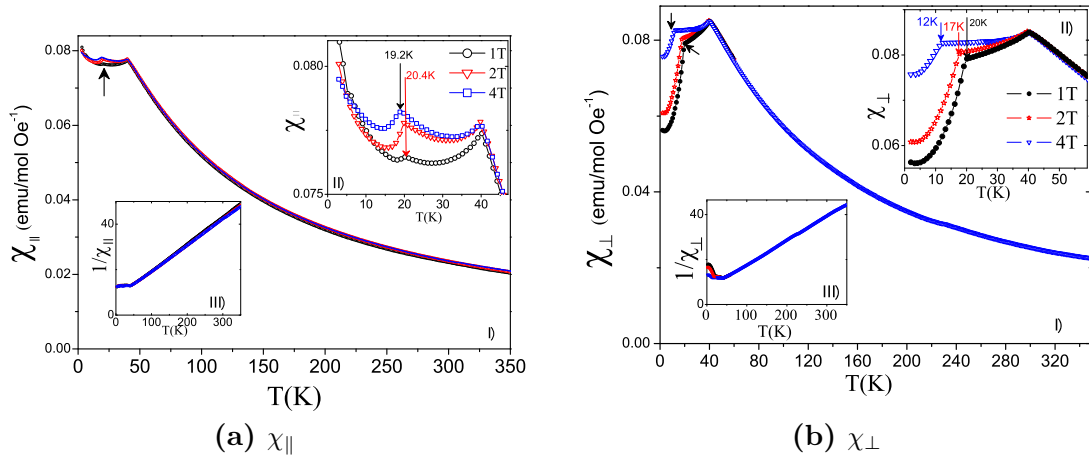


Figura 8.3: I) Susceptibilidad magnética para $GdRh(Cd_xIn_{1-x})_5$ con $x=0.075$, II) Rango acotado en temperatura, III) inversa de la susceptibilidad magnética.

Al realizar un ajuste lineal de todas las inversas de la susceptibilidad en el estado paramagnético se confirma que en todos los casos la contribución magnética es debida al ión del Gd^{3+} . Asimismo, se obtuvieron temperaturas de Curie-Weiss (θ) negativas confirmando que los ordenamientos son antiferromagnéticos (tabla 8.2).

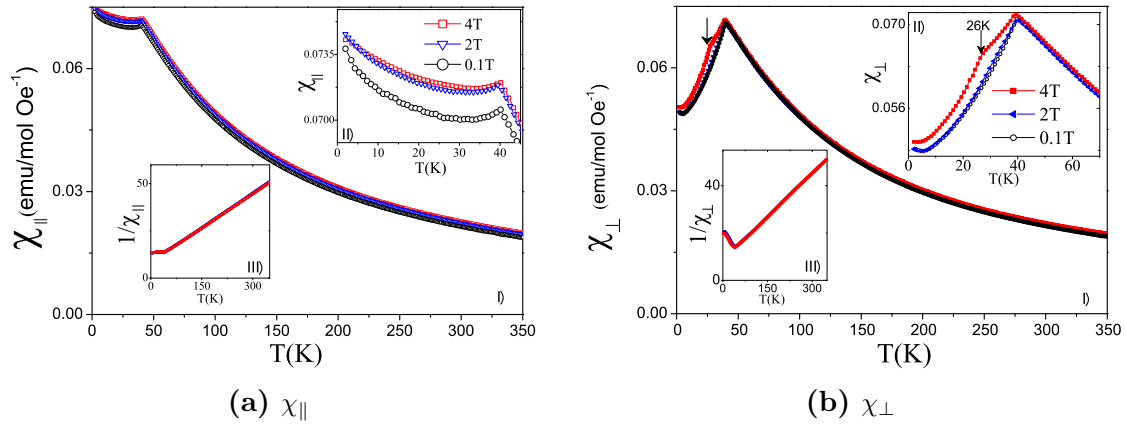


Figura 8.4: I) Susceptibilidad magnética para $GdRh(Cd_xIn_{1-x})_5$ con $x=0.1$, II) Rango acotado en temperatura, III) inversa de la susceptibilidad magnética.

$GdRh(Cd_xIn_{1-x})_5$	$P_{ }$	P_{\perp}	$\theta_{ }$	θ_{\perp}	$T_N[K]$	$B [T]$
$x=0.025$	8.1 ± 0.1	8.1 ± 0.2	-65 ± 4	-63 ± 7	39.8 ± 0.5	1
$x=0.025$	8.3 ± 0.2	8.2 ± 0.3	-67 ± 4	-64 ± 7	39.7 ± 0.6	5
$x=0.050$	7.8 ± 0.3	7.7 ± 0.2	-58 ± 6	-57 ± 5	39.6 ± 0.6	1
$x=0.050$	7.7 ± 0.3	7.6 ± 0.4	-54 ± 4	-52 ± 7	39.5 ± 0.5	5
$x=0.075$	8.2 ± 0.1	8.1 ± 0.1	-62 ± 5	-61 ± 7	39.7 ± 0.6	1
$x=0.075$	8.3 ± 0.3	8.2 ± 0.3	-66 ± 3	-64 ± 4	39.6 ± 0.4	4
$x=0.100$	8.1 ± 0.2	8.1 ± 0.1	-66 ± 7	-63 ± 6	39.5 ± 0.3	4

Tabla 8.2: Parámetros obtenidos a partir de las mediciones de susceptibilidad magnética para los sistemas $GdRh(Cd_xIn_{1-x})_5$ con $x=0.025, 0.05, 0.075$ y $x=0.1$.

8.3. Magnetostricción

Las mediciones de magnetostricción a lo largo del eje a para la concentración más baja ($x=0.025$), mostró un cambio abrupto entre $0 < B < 1T$ que desaparece para $T > T_N$ (figura 8.5). Este comportamiento es muy similar al observado en los sistemas $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$ (capítulo 5).

Siguiendo el mismo desarrollo empírico mostrado en el capítulo 5, se obtuvieron los valores para la magnetostricción espontánea $\Delta L_{s,a}/L_{s,a}$ y la magnetostricción total $\Delta L_{t,a}(B > 1T)/L_{t,a}$, 25×10^{-6} y 75×10^{-6} respectivamente.

Debe mencionarse, que los monocristales de $GdRh(Cd_{0.025}In_{0.975})_5$ poseen tamaños promedios $4 \times 3 \times 3 mm^3$, mayores que los obtenidos para los monocristales¹ de $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$. Esta característica facilitó la manipulación de la muestra para identificar los ejes cristalinos a y b , y realizar las mediciones de magnetostricción forzada longitudinal a lo largo de estos ejes (figura 8.5).

¹Los tamaños promedios para el $GdCoIn_5$ y el $GdRhIn_5$ son $a \times b \times c = 1 mm \times 0.8 mm \times 0.2 mm$ y $1.2 mm \times 1 mm \times 0.3 mm$, respectivamente.

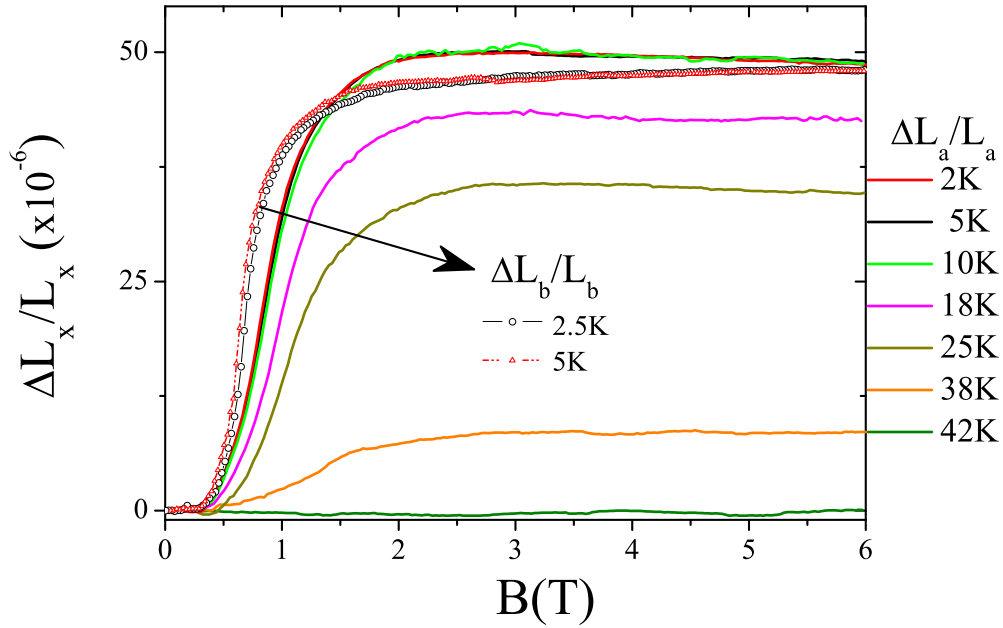


Figura 8.5: Magnetostricción a lo largo de los ejes a y b para el $GdRh(Cd_xIn_{1-x})_5$ con $x=0.025$

Puede observarse de la figura 8.5 que las amplitudes de la magnetostricción longitudinal a lo largo de a y b son muy similares entre sí. Sin embargo, existe un pequeño corrimiento en el salto abrupto del campo magnético ($\Delta B \pm 0.3T$). En ambos casos, existe una clara similitud entre estas curvas y las obtenidas para los sistemas de $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$. Esta semejanza permitió utilizar los parámetros iniciales descritos en el capítulo 6, que facilitaron la implementación del modelo de espines clásicos. La tabla 8.3 consigna los parámetros obtenidos para el $GdRh(Cd_xIn_{1-x})_5$ con $x=0.025$.

Parámetro	DFT/fenomenológico	Analíticos	Modelo final
S_0 (K/Å)	7.00*	0.70	0.80
D_0 (K/Å)	20.00*	0.8	0.70
D_{12} (K/Å)	-20.00*	0.3	0.2
A (K)	0.40	1.2	1.1
B_2^0	-0.050	-0.02	-0.02
Bc (T)	4.0	1.7	1.6
δa_{eq}^{xx} (Å)	-8.4×10^{-3}	-4.9×10^{-4}	-5.0×10^{-4}
δb_{eq}^{xx} (Å)	0.5×10^{-3}	7.2×10^{-4}	7.4×10^{-4}
δa_{eq}^{xz} (Å)	-7.3×10^{-3}	-0.4×10^{-4}	-0.5×10^{-4}
δb_{eq}^{xz} (Å)	-0.6×10^{-3}	1.7×10^{-4}	1.6×10^{-4}

Tabla 8.3: Comparación entre los diferentes parámetros obtenidos para el $GdRh(Cd_xIn_{1-x})_5$ con $x=0.025$, donde (*) indica que se emplearon los valores encontrados para el $GdCoIn_5$.

La comparación entre la curva de magnetostricción forzada del modelo final y del

experimento son mostradas en la figura 8.6. A diferencia de los resultados en la muestra $GdRhIn_5$, la muestra ligeramente dopada no presenta el comportamiento no monótono en la magnetostricción entre 2T y 5T y por este motivo los ajustes son mejores.

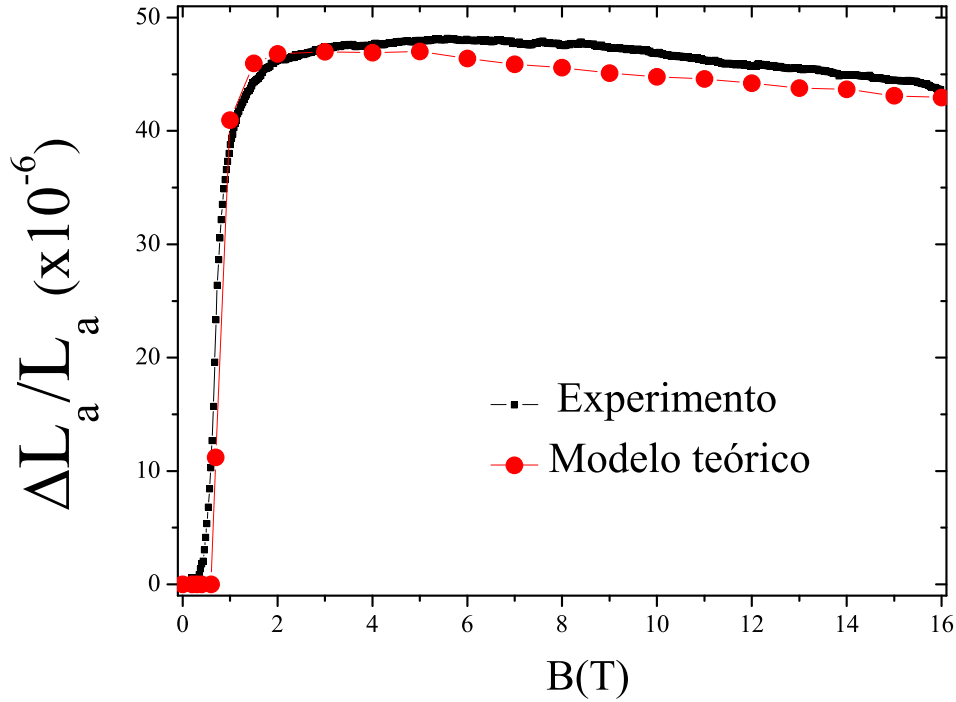


Figura 8.6: Comparación entre la magnetostricción forzada a lo largo del eje a , teórica y experimental para el $GdRh(Cd_xIn_{1-x})_5$ con $x=0.025$.

Al aumentar la concentración de Cadmio, el comportamiento de la magnetostricción difiere de lo hasta el momento mencionado. A diferencia de los demás sistemas expuestos, la magnetostricción es negativa y el salto en el campo magnético parece variar con la temperatura de medición.

Como se mencionó anteriormente los intentos por reproducir éstos resultados experimentales utilizando el modelo de espines clásicos propuesto en el capítulo 6 no fueron exitosos. Sin embargo, continuar con el estudio magnetoelástico de estos sistemas permitirá complementar y/o generalizar el modelo teórico propuesto en este trabajo.

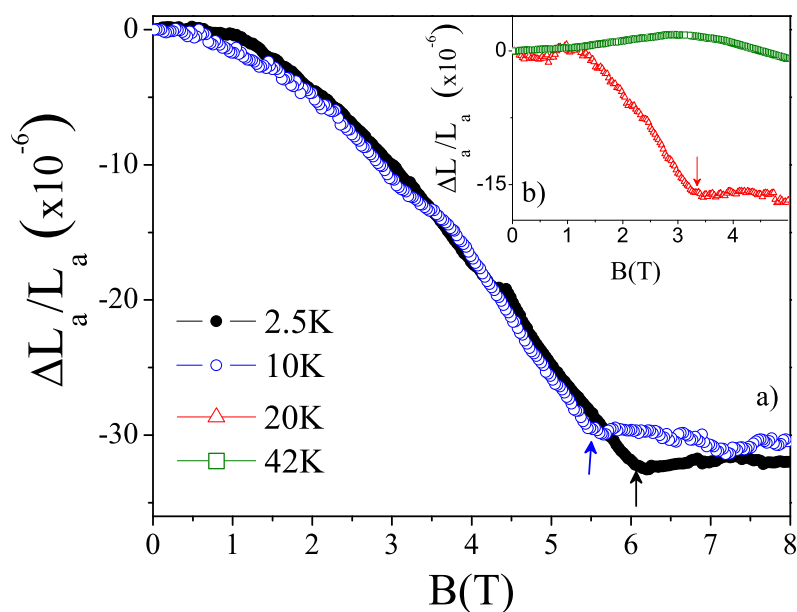


Figura 8.7: Magnetostricción longitudinal a lo largo del eje a para el $GdRh(Cd_xIn_{1-x})_5$ con $x=0.05$ a) $T=2.5K$ y $10K$ b) $20K$ y $42K$

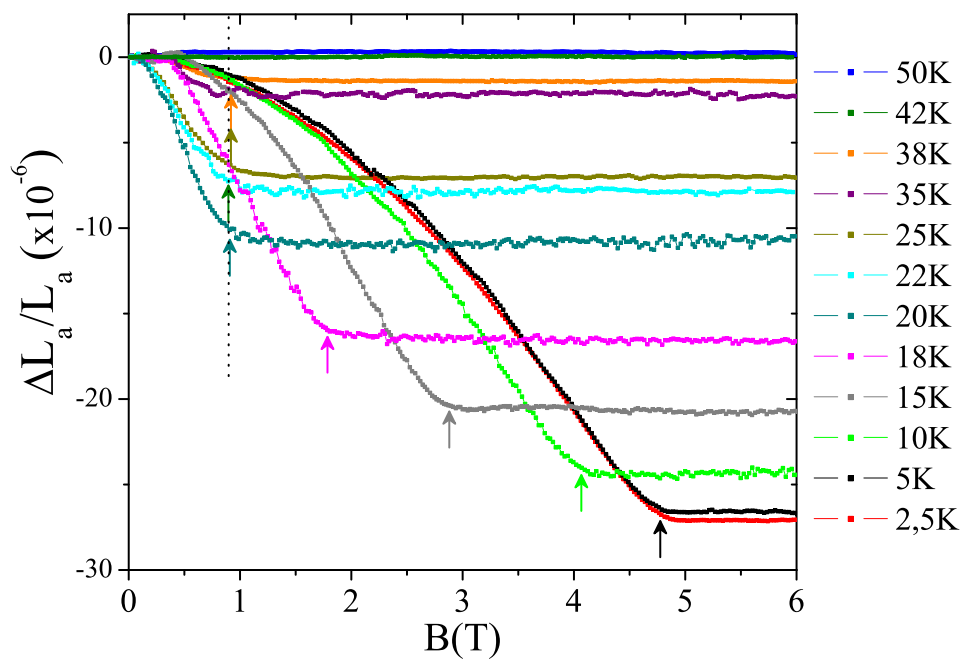


Figura 8.8: Magnetostricción longitudinal a lo largo del eje a para el $GdRh(Cd_xIn_{1-x})_5$ con $x=0.075$ a diferentes temperaturas.

Apéndice A

Efectos del campo cristalino

Este apéndice tiene por objetivo explicar el hamiltoniano que se ha denominado en esta tesis como el aporte debido al campo cristalino H_{CEF} , el cual se definió como:

$$\mathcal{H}_{CEF}^{me} = \sum_i A[3J_i^2 - J(J+1)]\delta_{ii} \quad (\text{A.1})$$

En este estudio desarrollado por J. Fernandez y A. Aligia se propone que el origen del H_{CEF} corresponde a una perturbación¹ de segundo orden debido al hopping entre los electrones f del Gd^{3+} y los electrones s del In , siendo un resultado de la mezcla del estado fundamental del Gd^{3+} con uno de sus estados excitados por vía del acoplamiento espín-órbita [90]. Este desarrollo permitió cuantificar la ligera anisotropía existente debido a los átomos de In a través del hamiltoniano fenomenológico (ecuación A.1).

De acuerdo con las reglas de Hund el multiplete fundamental del Gd^{3+} tiene una capa semillena $^8S_{7/2}(L=0)$. Uno de estos estados puede escribirse como:

$$|0, 7/2, 7/2, 7/2\rangle = \prod_{m=-3}^3 f_{m\uparrow}^\dagger |0\rangle \quad (\text{A.2})$$

donde $f_{l\sigma}^\dagger$ crea un electrón $4f$ con proyección del momento angular orbital l y espín σ . En la notación de estados $|L, S, J, M\rangle$, L (S) es el momento angular (espín) orbital total y J , M son el momento angular total y su proyección. Los otros estados del multiplete

¹Estudios realizados desde los años 60s muestran que el estado fundamental del Gd^{3+} se puede estudiar a partir de la teoría de perturbaciones [149].

se obtienen empleando repetitivamente los operadores:

$$\begin{aligned}
 J^- &= L^- + S^- \\
 L^- &= \sum_{\sigma} \sum_{m=-2}^3 a(m) f_{m-1\sigma}^{\dagger} f_{m\sigma} \\
 S^- &= \sum_{m=-3}^3 f_{m\downarrow}^{\dagger} f_{m\uparrow} \\
 a(m) &= \sqrt{L(L+1) - m(m-1)}
 \end{aligned}$$

Al utilizar la interacción espín-órbita:

$$H_{\lambda} = \lambda \sum_i \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i \quad (\text{A.3})$$

se obtiene:

$$\begin{aligned}
 H_{\lambda}|0, 7/2, 7/2, M\rangle &= V|1, 5/2, 7/2, M\rangle, \\
 V &= \sqrt{14\lambda}.
 \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

El estado base del multiplete $|g, M\rangle$ del Gd^{3+} se obtiene al solucionar la matriz de 2×2 (de igual forma para cada M):

$$\begin{pmatrix} 0 & V \\ V & E \end{pmatrix}, \quad (\text{A.5})$$

donde E es la energía entre los multipletes ${}^6P_{7/2}$ y ${}^8S_{7/2}$ para $\lambda = 0$. El estado de más baja energía obtenida de la ecuación (A.5) se obtiene con $u, v > 0$ y $u^2 = 1 - v^2$:

$$\begin{aligned}
 |g, M\rangle &= u|0, 7/2, 7/2, M\rangle - v|1, 5/2, 7/2, M\rangle, \\
 v^2 &= \frac{1}{2} - \frac{E}{4\sqrt{(E/2)^2 + V^2}}
 \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Al utilizar los datos experimentales reportados por la referencia [129] se encontró $E \simeq 32000 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda \simeq 0,19\text{eV}$ y $v^2 = 0,0971$. La importancia de la ecuación A.6, es que muestra claramente que el sistema puede presentar efectos de campo cristalino debido a un acoplamiento espín-órbita con el estado excitado $L=1$.

El hopping entre los electrones $4f$ del Gd y los electrones s del In se calcula de acuerdo con:

$$H_t = t \sum_{\sigma} (f_{0\sigma}^{\dagger} s_{\sigma} + \text{H.c.}). \quad (\text{A.7})$$

En el desarrollo propuesto por J. Fernandez y A. Aligia, se utiliza la teoría de perturbaciones para encontrar el H_{CEF} debido al hopping entre un sólo par $Gd-In$. Sin embargo, posteriormente utilizando relaciones de simetría se expande esta contribución a todas las interacciones $Gd-In$ en la celda base [90]. Al final de este desarrollo se obtienen las energías asociadas a cada estado del multiplete $\pm 7/2, \pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$ que conforman el hamiltoniano:

$$\mathcal{H}_{CEF}^{me} = \sum_i A[3J_i^2 - J(J+1)]\delta_{\iota} \quad (\text{A.8})$$

donde A es una constante y δ_{ι} es la deformación a lo largo de la dirección ι ($\iota = x, y, z$). La cuantificación de esta energía evidencia la anisotropía intrínseca del sistema y permite a obtener el valor de la constante $A=0.4\text{K}/\text{\AA}$ [90].

Apéndice B

Quantum Monte Carlo

En el capítulo 4, se presentaron las simulaciones de susceptibilidad magnética y calor específico que se realizaron con la técnica Quantum Monte Carlo en los sistemas $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$. Este apéndice pretende brindar mayor información acerca de esta técnica, el proceso y las condiciones necesarias para ajustar estos resultados termodinámicos.

Entre las diferentes herramientas que se pueden emplear para el estudio de sistemas con muchos espines, se ha utilizado la técnica de simulación Quantum Monte Carlo (*QMC*) implementado por la librería ALPS (capítulo 2, sección 2.2).

Las técnicas de simulación por Monte Carlo para sistemas magnéticos han sido utilizadas desde los años 60's [150]. Particularmente, son las simulaciones que implican un espín $S=1/2$ y sistemas bidimensionales las más estudiados [151]. Nuestro interés se centra en el estudio de sistemas antiferromagnéticos (AFM). Entre los pioneros que utilizaron simulaciones Monte Carlo en estos sistemas, se encuentran los reportes de M. Kikuchi junto con Y. Okabe [152] y J. D. Reger junto con A. P. Young [153]. Ambos estudios de 1988 simularon una red cuadrada con espín $S=1/2$ y observaron la relación existente entre la cantidad de espines utilizados y los valores de magnetización y entropía obtenidos. Sin embargo, no fue sino hasta los años 90's con el auge de la superconductividad que hubo mayor interés en estudiar sistemas bidimensionales, en especial películas delgadas de espines cuánticos con ordenamiento AFM para sistemas con tamaños de espín $S > 1/2$ [154] [92].

El siglo *XXI* con el desarrollo del hardware computacional convirtió a las técnicas de Monte Carlo en herramientas versátiles para los sistemas magnéticos tridimensionales.

Algunos reportes que emplearon las técnicas de Monte Carlo en el estudio de sistemas 3D a base de Gadolinio son: I) O.A. Petrenko et al. en 1997, utilizaron simulaciones realizadas por cálculos de Monte Carlo para ajustar mediciones de dispersión de neutrones realizadas a un sistema AFM de $Gd_3Ga_5O_{12}$ [155]. II) En el 2005 O.A. Petrenko et al. emplearon un modelo efectivo de Heisenberg con interacción solo a primeros vecinos y estudiaron los efectos magnetocalóricos en este compuesto y en el sistema $Gd_2Ti_2O_7$ [156]. III) En el mismo año E. P. Nobrega et al. estudiaron efectos magnetocalóricos en el sistema $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ [157]. En este trabajo utilizaron un cluster tridimensional de $5 \times 5 \times 5$ celdas base y cada celda base con ocho átomos de Gd . En este estudio emplearon el modelo efectivo de Heisenberg y realizaron comparaciones cualitativas entre la aproximación de campo medio y los resultados obtenidos a través de las simulaciones de Monte Carlo [156].

En el 2003, el proyecto ALPS (Algorithms and Libraries for Physics Simulations) se colocó a disposición como software abierto para realizar simulaciones que incluían las técnicas de Monte Carlo Clásico (CMC) y Cuántico (QMC) [158]. Esto proporcionó a la comunidad científica una nueva herramienta para acceder de forma libre y enfocada en el estudio de sistemas de espines fuertemente correlacionados.

Hasta la fecha el proyecto ALPS reporta cerca de 500 artículos que han utilizado sus librerías [95]. Estos estudios en su gran mayoría son trabajos teóricos de sistemas bidimensionales. Algunos sistemas magnéticos tridimensionales que incluyen simulaciones de susceptibilidad magnética o calor específico que se encuentran en esta lista son:

- B. Melot et al. en el 2009 utilizaron las técnicas de CMC en sistemas de $CoAl_{2-x}Ga_xO_4$. Ellos estudiaron la competencia presente entre las interacciones de intercambio a primeros y segundos vecinos, realizando simulaciones de susceptibilidad magnética que fueron consistentes con sus mediciones experimentales [159].
- F. Körmann et al. en el 2010 realizaron simulaciones de calor específico para diferentes espines $S=1/2, 1, 3/2$ y $7/2$ utilizando las técnicas de QMC. Luego expandieron su análisis al caso particular del Fe donde la comparación entre los datos experimentales y teóricos del calor específico fueron consistentes [160].
- D.C. Johnston et al. en el 2011 estudiaron el sistema $BaMn_2As_2$ utilizando la técnica de QMC. Ellos realizaron simulaciones de susceptibilidad magnética y calor específico para un tamaño de espín $S=5/2$. Estas simulaciones les permitieron encontrar las constantes de acoplamiento entre primeros y segundos vecinos [161].

- En el 2014 R. Nath et al. estudiaron el sistema magnético frustrado de $BiMn_2PO_6$. El modelo que utilizaron tenía su base en modelo de propuesto por Johnstone en el 2011, para un espín $S=5/2$ [161]. Este nuevo modelo incluyó una pequeña anisotropía y lo utilizaron para realizar simulaciones de calor específico y susceptibilidad magnética [162].

B.1. Modelo utilizado

Como se mencionó en el capítulo 4, se utilizó un arreglo cúbico de espines con un hamiltoniano efectivo de Heisenberg isotrópico antiferromagnético con interacción sólo entre primeros vecinos (ecuación 2.1):

$$\mathcal{H}_{Heis} = \sum_{\langle ij \rangle}^N \mathcal{J} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j$$

donde \mathcal{J} es un valor constante que no depende de las distancias entre espines.

Antes de presentar los parámetros y la construcción de las curvas de ajuste para la susceptibilidad magnética y calor específico de los monocristales $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$ (capítulo 4), fue necesario familiarizarse con la técnica de QMC y la librería ALPS que lo implementa. Esto implicó realizar simulaciones de prueba para diferentes parámetros. Particularmente, los parámetros que mostraron más sensibilidad fueron: la cantidad de espines N , los tiempos de termalización y tiempos de medición (Capítulo 2, sección 2.2). Las simulaciones de prueba nos permitieron obtener parámetros de simulación confiables, los cuales se utilizaron en la plantilla de la librería ALPS que implementa la técnica QMC.

Las simulaciones más rápidas se realizaron para un arreglo cúbico con $N=L^3=6^3$ espines. Los tamaños de espín S variaron entre $S=1/2$ hasta $S=9/2$. Se utilizaron tiempo de termalización entre $Th=1 \times 10^4$ - 1×10^6 y tiempos de medición entre $Sw=2 \times 10^4$ - 2×10^5 . Los valores para Th y Sw se incrementaron a medida que aumentaba el tamaño y la cantidad de espines. Las simulaciones realizadas con la librería ALPS tienen $k_B=1$ y la temperatura está expresada en función de las unidades de la constante de acoplamiento \mathcal{J} .

B.2. Susceptibilidad magnética

La susceptibilidad magnética obtenida para diferentes espines es mostrada en la figura B.1. En todos los casos para $T > T_N$ (estado paramagnético) la susceptibilidad

sigue un comportamiento tipo Curie-Weiss (capítulo 4, sección 4.5). Para temperaturas $T < T_N$ la susceptibilidad decrece rápidamente. A medida que aumenta el tamaño del espín también lo hacen los tiempos reales de simulación¹.

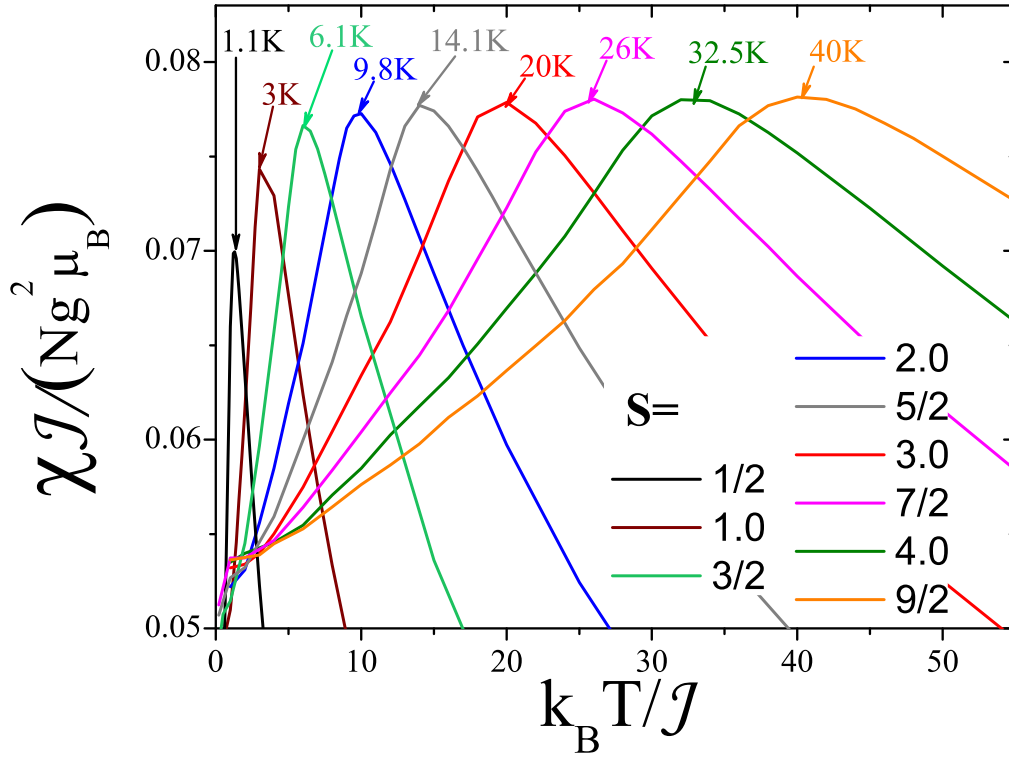


Figura B.1: Simulaciones de la susceptibilidad magnética χ para diferentes tamaños de espines S con $N=6^3$. Se utilizó $Th=1 \times 10^4$ y $Sw=2 \times 10^4$.

A partir del valor máximo de χ obtenido del análisis de la primera derivada de la susceptibilidad magnética, se define la temperatura de transición para los diferentes tamaños de S . Estas temperaturas son comparadas con las temperaturas de transición obtenidas en la aproximación de campo medio CM para un sistema G-AFM con interacción sólo entre primeros vecinos² (tabla B.1). Las temperaturas debido al campo medio son mayores que las obtenidas por QMC. Esta sobrestimación se debe a que en la aproximación de campo medio no están consideradas las fluctuaciones cuánticas.

¹Por ejemplo, para un tamaño de espín $S=1/2$ las simulaciones tardaron sólo algunos minutos, mientras para un tamaño de espín $S=9/2$ las simulaciones tardaron varias horas.

²En el capítulo 2 (sección 2.2), se mostró que la temperatura de transición para una configuración G-AFM, de acuerdo con la aproximación de campo medio es:

$$T_N^{CM}(G - AFM) = \mathcal{J} \frac{S(S+1)}{3k_B} z$$

donde z es el número de vecinos.

S	$T_N^{CM}(G - AFM)/\mathcal{J}$	$T_N(\chi_{(QMC)})/\mathcal{J}$
1/2	1.5	1.1
1	4.0	3.0
3/2	7.5	6.1
2	12.0	9.8
5/2	17.5	14.1
3	24.0	20.0
7/2	31.5	26.0
4	40.0	32.5
9/2	49.5	40.0

Tabla B.1: Temperaturas de transición obtenidas por la aproximación de campo medio (capítulo 2, sección 2.4) y por las simulaciones de la susceptibilidad magnética, para diferentes tamaños de espín S .

Al normalizar la susceptibilidad en función de la temperatura de transición se pueden visualizar dos regiones de temperatura en las cuales el comportamiento de la susceptibilidad varía con respecto al tamaño del espín S . La primera región se presenta para $T < T_N$ mientras la segunda para $T > T_N$.

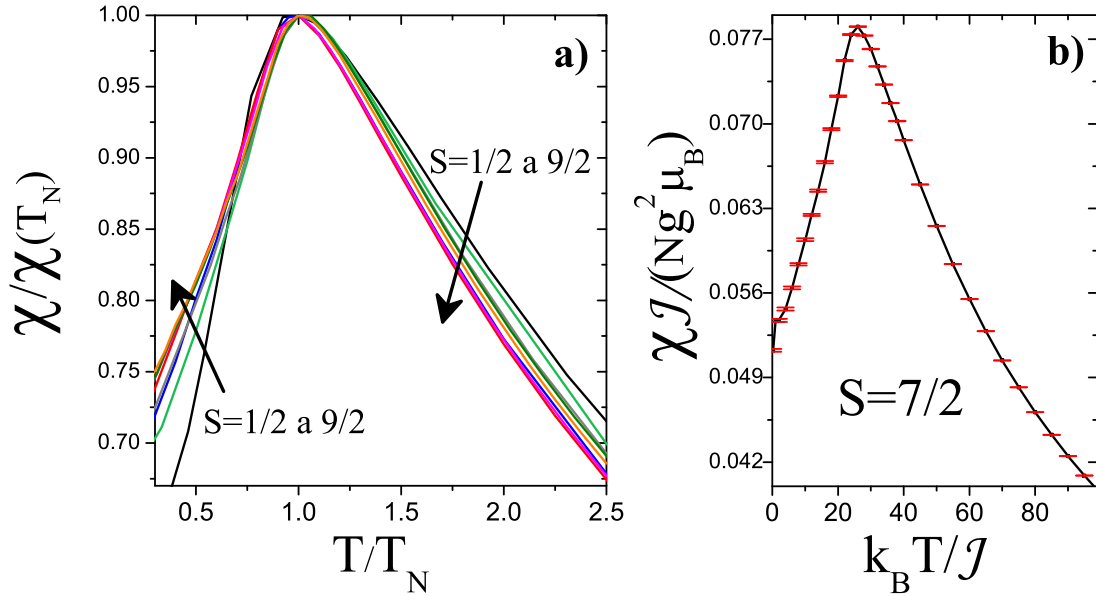


Figura B.2: a) Susceptibilidad magnética χ normalizada para diferentes espines S . b) Susceptibilidad magnética para un tamaño de espín $S = 7/2$ con su error estadístico.

La figura B.2 muestra que para $T < T_N$, la susceptibilidad aumenta a medida que lo hace el tamaño de espín S y en contraste para $T > T_N$ la susceptibilidad disminuye a medida que aumenta el espín. No obstante, al observar todo el rango de temperatura se obtiene que todas las curvas presentan el mismo ancho, independientemente del tamaño del espín S (figura B.2a). Sin embargo el ancho de la curva alrededor de la transición se puede definir mejor si se aumentan los tiempos de termalización Th y

de medición Sw a $Th=1\times 10^5$ y $Sw=2\times 10^5$. La figura B.2b, muestra la simulación obtenida para la susceptibilidad magnética para el tamaño de espín $S=7/2$ donde se han aumentado Th y Sw . Es posible visualizar que ahora la $T_N/\mathcal{J} \sim 23$ mientras que cuando se uso $Th=4\times 10^4$ y $Sw=8\times 10^4$ se obtuvo $T_N/\mathcal{J} \sim 26$ (figura B.1). Además la librería ALPS proporciona el error estadístico de los parámetros obtenidos en las simulaciones de QMC. En general para todos los tamaños de S el error estadístico obtenido en la susceptibilidad magnética es bajo.

B.3. Calor específico

Análogamente a las simulaciones de la susceptibilidad magnética, las simulaciones del calor específico mostraron que al incrementar el tamaño de espín aumenta también la temperatura de transición (figura B.3).

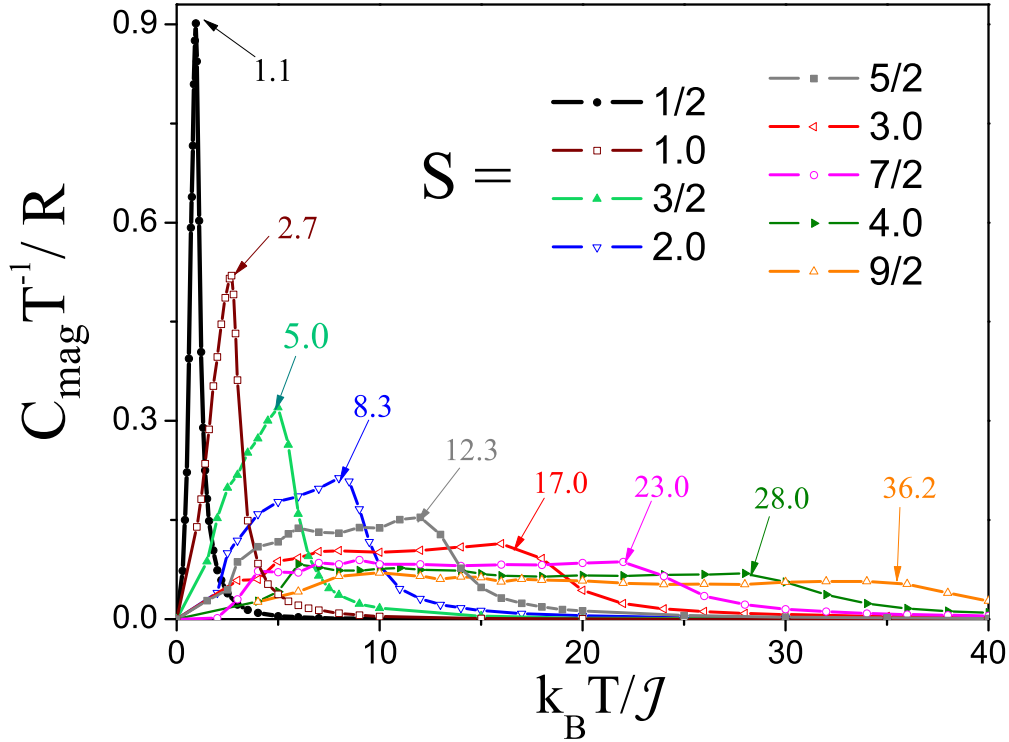


Figura B.3: Calor específico para diferentes tamaños de espín S con $N=6^3$. Para $S=1/2, 1, 3/2, 2$ se utilizó $Th=1\times 10^4$ y $Sw=2\times 10^4$. Para $S=5/2, 3, 7/2, 4, 9/2$ se usó $Th=4\times 10^4$ y $Sw=8\times 10^4$.

La temperatura de transición para cada tamaño S se obtuvo a través del máximo de la primera derivada del calor específico. Se utilizó la descripción de la aproximación

de campo medio descrita en el capítulo 2 y se definió:

$$\frac{\Delta T}{T_N^{CM}(G - AFM)} = \frac{T_N^{CM}(G - AFM) - T_N^{QMC,C}}{T_N^{CM}(G - AFM)}$$

Esta relación permite comparar la temperatura de transición obtenida a través de la simulación de calor específico $T_N^{QMC,C}$ y la obtenida por la aproximación de campo medio T_N^{CM} (tabla B.2). Se utilizó como referencia el valor de la temperatura de transición del calor específico en vez de la susceptibilidad debido a que la gráfica del calor específico presenta un cambio más abrupto en la temperatura de transición que permite tener mejor certeza de su valor. Es posible observar de la tabla B.2 que a medida que aumenta el espín la temperatura $T_N^{CM}(G - AFM)$ presenta menor error relativo con respecto al valor $T_N^{QMC,C}$ de las simulaciones.

S	$T_N^{CM}(G - AFM)/\mathcal{J}$	$T_N^{QMC,x}/\mathcal{J}_0$	$T_N^{QMC,C}/\mathcal{J}_0$	$\Delta T/(T_N^{CM}(G - AFM))$
1/2	1.5	1.0	1.0	0.33
1.0	4.0	3.0	2.0	0.25
3/2	7.5	6.0	5.0	0.2
2.0	12.0	10.0	8.0	0.16
5/2	17.5	14.0	12.0	0.2
3.0	24.0	20.0	16.0	0.16
7/2	31.5	26.0	23.0	0.17
4.0	40.0	32.0	28.0	0.2
9/2	49.5	40.0	34.0	0.19

Tabla B.2: Temperaturas de transición obtenidas por la aproximación de campo medio y simulaciones de susceptibilidad magnética y calor específico.

La figura B.4 muestra las simulaciones para el calor específico en función de la temperatura normalizada. Se observa como a partir de un tamaño de espín $S=2$, comienza a observarse una meseta en la curva de calor específico. A diferencia de lo mostrado en el error estadístico para la susceptibilidad magnética, los errores observados en las mediciones de calor específico son en general mucho mayores. Particularmente, son las temperaturas bajas las que presentan el mayor error estadístico (figura B.5a).

Una adecuada relación entre la cantidad de espines N , los tiempos de termalización Th y los tiempos de medición Sw , permiten disminuir el error estadístico. La figura B.5b muestra el calor específico para $S=7/2$ modificando algunos de los parámetros N , Th y Sw . Se observa que es el caso para $N=14^3$, $Th=2 \times 10^5$ y $Sw=4 \times 10^5$, el que presenta menor error estadístico en todo el rango de temperatura, este efecto es más visible a temperaturas bajas. Este comportamiento indica, que para disminuir el error estadístico en las simulaciones es necesario no sólo modificar la cantidad de espines sino también los valores de los tiempos Th y Sw .

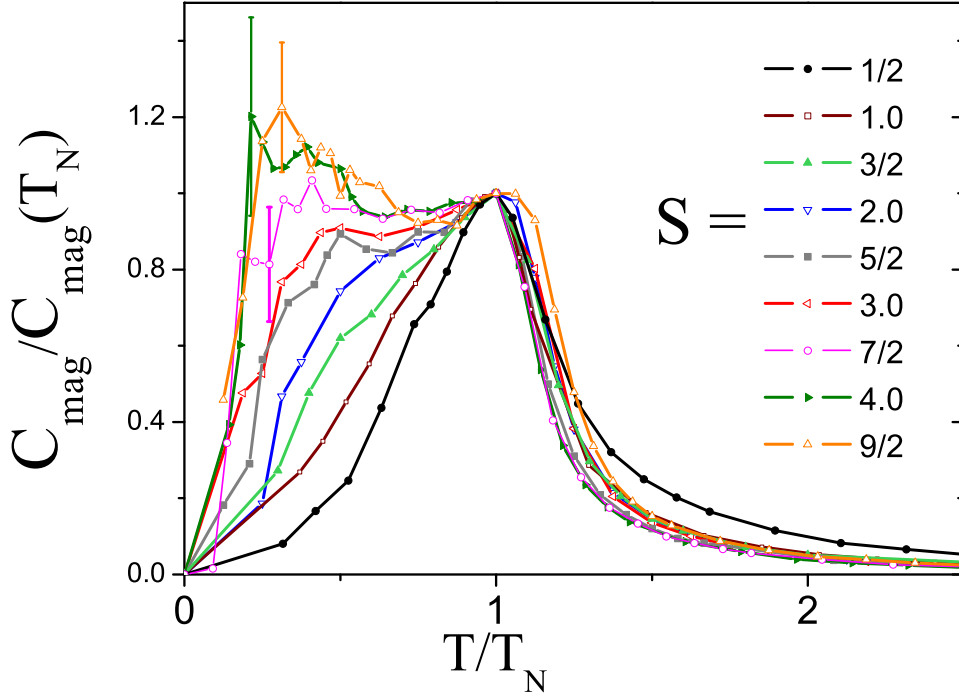


Figura B.4: Simulaciones de la susceptibilidad magnética χ para diferentes tamaños de espines S con $N=6^3$. Para $S=1/2, 1, 3/2, 2$ se utilizó $Th=1 \times 10^4$ y $Sw=2 \times 10^4$. Para $S=5/2, 3, 7/2, 4, 9/2$ se usó $Th=4 \times 10^4$ y $Sw=8 \times 10^4$.

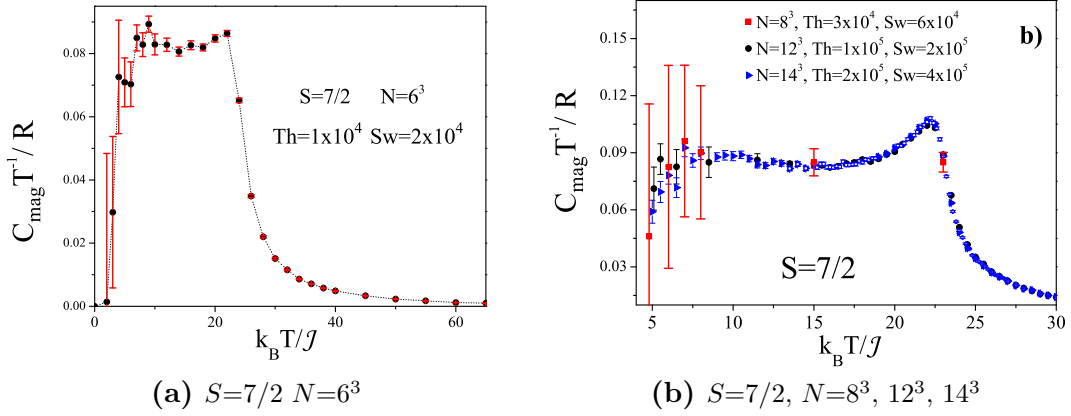


Figura B.5: Simulaciones de calor específico con su error estadístico variando la cantidades de espines N , los tiempos de termalización Th y los tiempos de medición Sw .

B.4. Magnetización

La librería ALPS permite también realizar simulaciones en función de un campo magnético externo. La figura B.6 muestra la simulación de magnetización obtenida para diferentes temperaturas en función del campo magnético para un tamaño de espín

$S=7/2$. De forma similar a las simulaciones de susceptibilidad magnética y calor específico, la temperatura y el campo aplicado se encuentra en unidades de la constante de acoplamiento a primeros vecinos \mathcal{J} . Por su parte las unidades de la magnetización esta dada en $g\mu_B$. De acuerdo con esto, para el Gd^{3+} se observa de la figura B.6, como la magnetización de saturación es $M_s=7/2$ para $T=5K$ y se obtiene para un campo magnético alrededor de $B \sim 40\mathcal{J}/\mu_B$. Si se utilizan las constantes efectivas encontradas en las simulaciones finales de susceptibilidad magnética y calor específico, $\mathcal{J}(GdCoIn_5) \sim 1.3K$ y $\mathcal{J}(GdRhIn_5) \sim 1.7K$. Se obtienen campos magnéticos de saturación de $B \sim 80T$ para el $GdCoIn_5$ y $B \sim 100T$ para el $GdRhIn_5$.

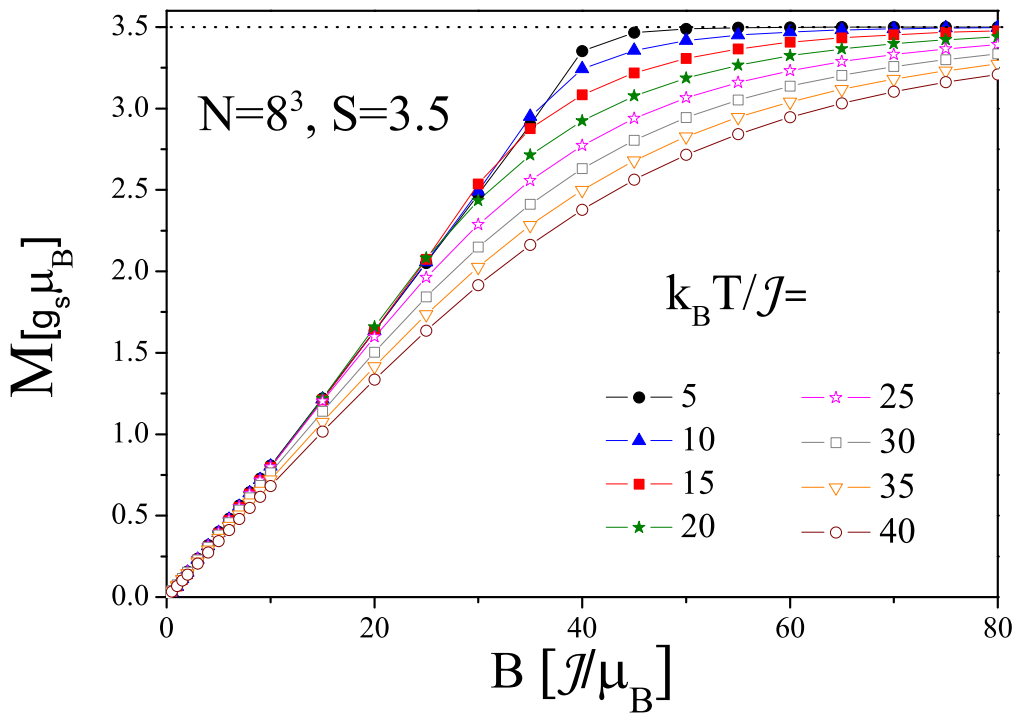


Figura B.6: Simulaciones de la magnetización para $S=7/2$ en función del campo magnético para diferentes temperaturas. Se utilizó $Th=2 \times 10^4$ y $Sw=4 \times 10^4$

La figura B.7 por su parte, muestra la magnetización en función del campo magnético para una temperatura fija T/\mathcal{J} y un tamaño de espín $S=1/2$. En estas simulaciones se ha variado la cantidad de espines N , los tiempos de termalización Th y los tiempos de medición Sw .

Las simulaciones de magnetización permitieron determinar empíricamente que el valor de Sw debe ser al menos el doble del valor de Th y que aumentar la cantidad de espines implica aumentar los tiempos Th y Sw . Particularmente, se observa que para $N=6^3$ con $Th=2 \times 10^5$ y $Sw \geq 4 \times 10^4$ las gráficas convergen. Este resultado indica que es innecesario en este caso continuar aumentando los tiempos de simulación aumentando

Th o Sw para la precisión buscada. Las simulaciones de la magnetización complementan el estudio que permite encontrar valores adecuados para la termalización Th y los tiempos de medición Sw .

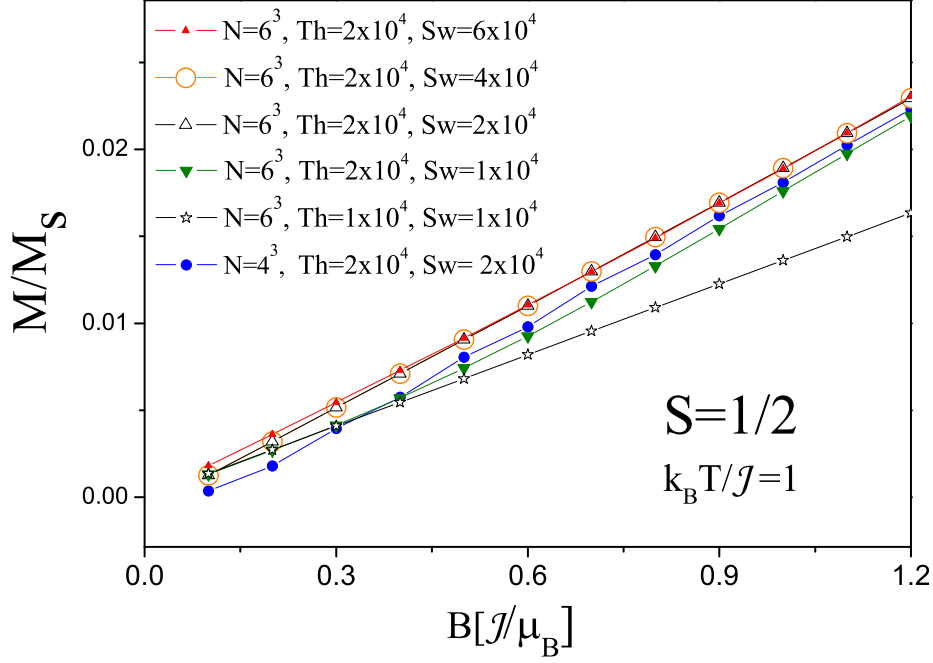


Figura B.7: Simulaciones de la magnetización para $S=1/2$ variando la cantidades de espines N , los tiempos de termalización Th y los tiempos de medición Sw .

B.5. Simulaciones en el Gadolinio

Las simulaciones de susceptibilidad magnética para el ión de Gd^{3+} se realizaron con un tamaño de espín $S=7/2$ y variando la cantidad de espines N , con valores que van desde $N=10^3$ hasta un $N=30^3$. La diferencia entre las simulaciones para diferentes cantidades de espines N no fue notoria en la susceptibilidad magnética y todas las simulaciones convergían en la misma curva. Sin embargo, en las simulaciones del calor específico si existió una diferencia relevante al variar la cantidad de espines N , como se mostró en el capítulo 4. Por este motivo, se realizó en las simulaciones del calor específico una extrapolación a un valor infinito de N . Se observó que esta curva extrapolada presenta mejor definición en la temperatura de transición que las curvas obtenidas para diferentes cantidades de N (figura B.8).

Es posible de la curva extrapolada determinar el valor máximo del calor específico en la temperatura de transición que es $C/R(T_N)_{QMC} \approx 3.1$ (figura B.8). Este valor es

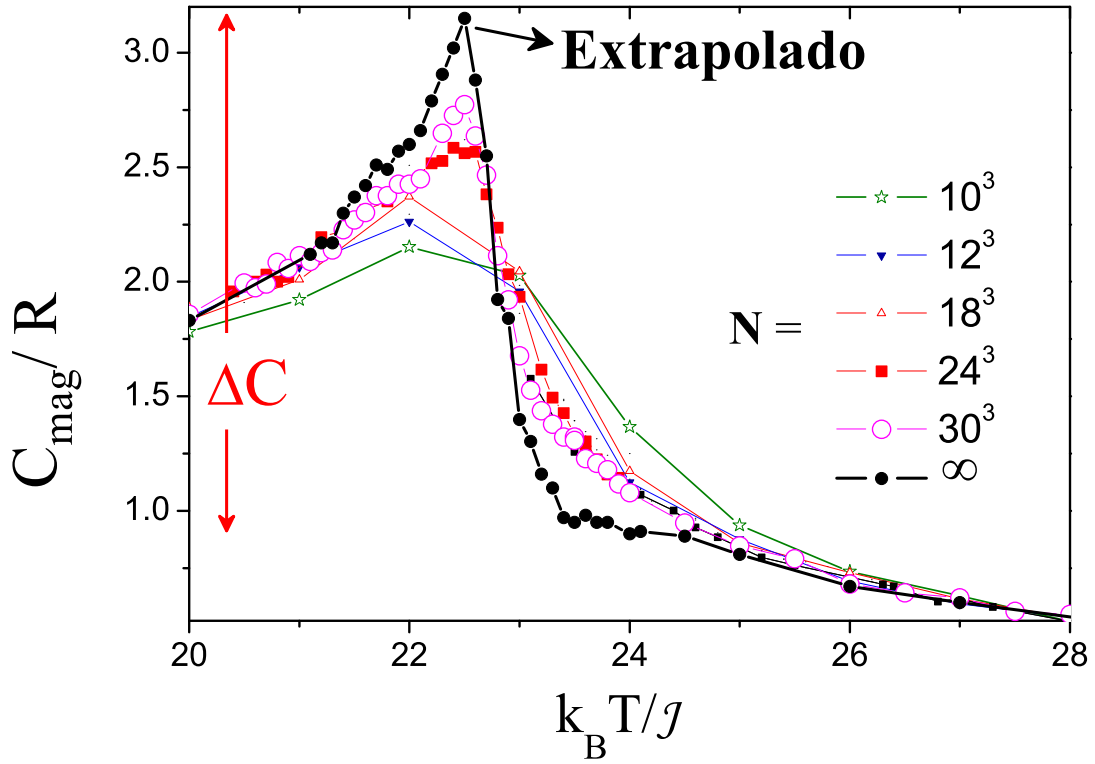


Figura B.8: Comparación entre el calor específico para N infinito y N finitos

bastante cercano con los reportado en la literatura por J. Smart y J. A. Blanco et. al para los sistemas $GdCl_3$ y $GdCu_2Si_2$ [163, 164]. En estos estudios se obtiene un valor de $C/R(T_N) \sim 3$.

De acuerdo con J. Smart el salto en el calor específico ΔC que se origina en la temperatura de transición para el sistema $GdCl_3$ esta definido como [163]:

$$\Delta C/R(T_N) = \frac{5}{2} k_B \frac{(2S+1)^2 - 1}{(2S+1)^2 + 1} \sim 2,41$$

J. A. Blanco et. al. estudiaron el sistema $GdCu_2Si_2$ y el salto en el calor específico lo definieron como [164]:

$$\Delta C/R(T_N) = k_B \frac{5S(S+1)}{(2S^2 + 2S + 1)} \sim 2,42$$

Los valores $\Delta C/R(T_N)$ reportados por J. Smart y J. A. Blanco y colaboradores son cercanos al obtenido de la figura 4.16 del calor específico extrapolado [163, 164]. Estas simulaciones muestran que $\Delta C/R(T_N) \sim 2,4$.

B.5.1. Deficiencias

Se realizaron algunas simulaciones incluyendo las interacciones hasta terceros vecinos (\mathcal{J}_0 , \mathcal{J}_1 y \mathcal{J}_2), con estos parámetros el orden magnético resultante debe ser C-AFM. Como resultado se obtuvo, que las simulaciones de susceptibilidad magnética mostraron un comportamiento cualitativamente congruente con los resultados experimentales (figura B.9). Sin embargo, son las simulaciones del calor específico las que muestran más claramente las deficiencias de la técnica de Quantum Monte Carlo.

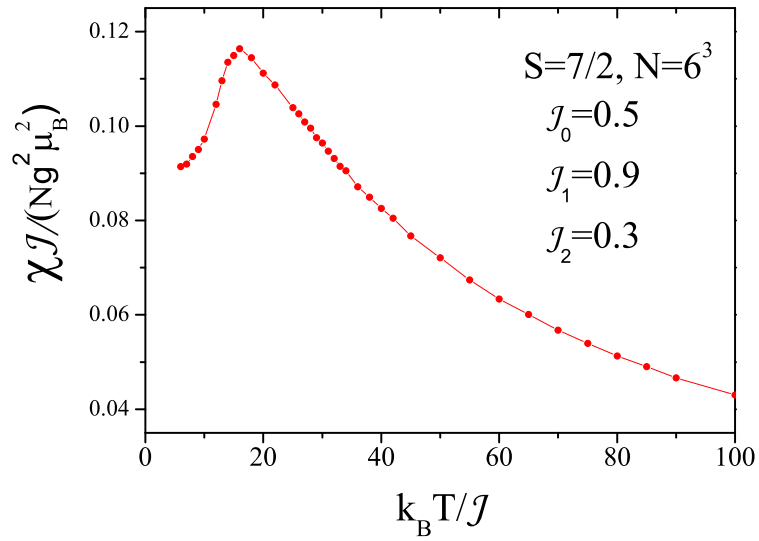


Figura B.9: Simulación de la susceptibilidad magnética incluyendo interacciones hasta los terceros vecinos.

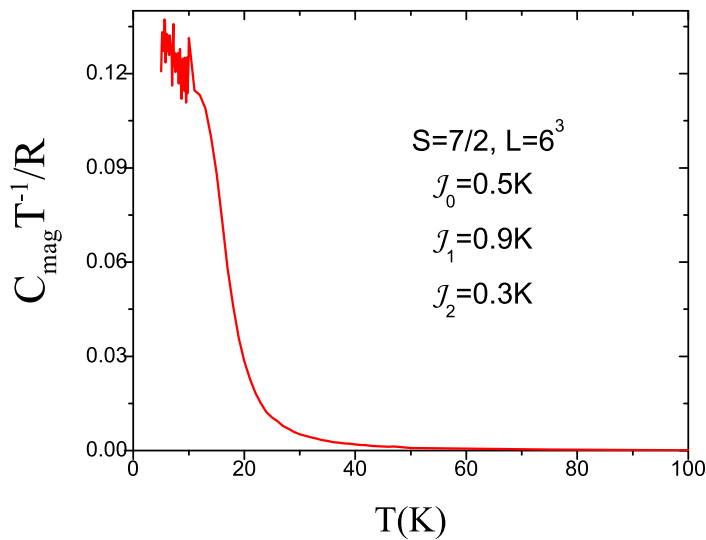


Figura B.10: Simulación del calor específico incluyendo interacciones hasta los terceros vecinos.

La figura B.10, muestra claramente que la técnica de Quantum Monte Carlo, no permite obtener una curva definida del calor específico cuando se incluyen más interacciones. Esta deficiencia es más notoria en el rango $T < T_N$. Este resultado muestra que para utilizar adecuadamente la técnica de QMC es necesario realizar simulaciones para diferentes propiedades, conformarse sólo con las simulaciones de la susceptibilidad presentará resultados erróneos.

Apéndice C

Ondas de espín

Se realizaron diferentes simulaciones del calor específico a bajas temperaturas, las cuales permitieron familiarizarse con la técnica de ondas de espín y observar las diferencias cuando se utilizaron dos ordenamientos diferentes: el G-AFM (tipo ajedrez) y el C-AFM (tipo cadena).

Si se utiliza la técnica de ondas de espín el calor específico a bajas temperaturas es:

$$C_{sw}(T) = R \frac{\partial}{\partial T} \int \omega(\mathbf{k}) n_b[\omega(\mathbf{k}, T)] d^3k \quad (\text{C.1})$$

donde R es la constante universal de los gases y n_b es la distribución de Bose-Einstein. La evaluación completa de la ecuación C.1 para un arreglo G-AFM permitió obtener la curva de calor específico a bajas temperaturas utilizada en los ajustes experimentales (figura C.1). Sin embargo, como se mostrará a continuación, se estudiaron otras relaciones para obtener el calor específico.

C.1. Ondas de espín G-AFM (tipo ajedrez)

En el límite $T \rightarrow 0$ para un arreglo G-AFM con sólo interacción a primeros vecinos se obtiene a partir de la ecuación C.1 que el calor específico es proporcional a T^3 :

$$C_{sw}(T \rightarrow 0) = R \frac{32\pi^5}{15(2z)^{3/2}} \left(\frac{T}{\mathcal{J}_0 S} \right)^3 \quad (\text{C.2})$$

Si se utiliza esta aproximación, se obtiene una curva que parecería iniciar la curva de simulación de QMC sólo desde 0 hasta $T \sim 3\text{K}$ (figura C.1), mientras que el cálculo completo (capítulo 4, ecuación 4.8) permite empalmar con las simulaciones de QMC hasta 8K.

C.2. Ondas de espín C-AFM (tipo cadenas)

Estudios en la familia $RMI n_5$ (R=tierra rara, M=metal de transición) han determinado que estos sistemas forman arreglos tipo C-AFM [72]. De acuerdo con esto se ha utilizado la técnica de ondas espines (capítulo 2) para una configuración C-AFM e interacciones hasta terceros vecinos. Las constantes de interacción utilizadas (tabla C.1) son el resultado de estudios de ab-initio realizados por J.I. Facio y colaboradores [28].

\mathcal{J}	$GdCoIn_5$	$GdRhIn_5$
\mathcal{J}_0	1.31	1.21
\mathcal{J}_1	1.65	1.74
\mathcal{J}_2	0.47	1.43

Tabla C.1: Valores obtenidos para las constantes de acoplamiento de los sistemas de $GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$, hasta terceros vecinos.

La figura C.1 muestra las diversas ondas de espín calculadas y es posible visualizar de esta gráfica, que la curva que empalma mejor con las simulaciones de QMC es la obtenida para las ondas de espín con arreglo G-AFM.

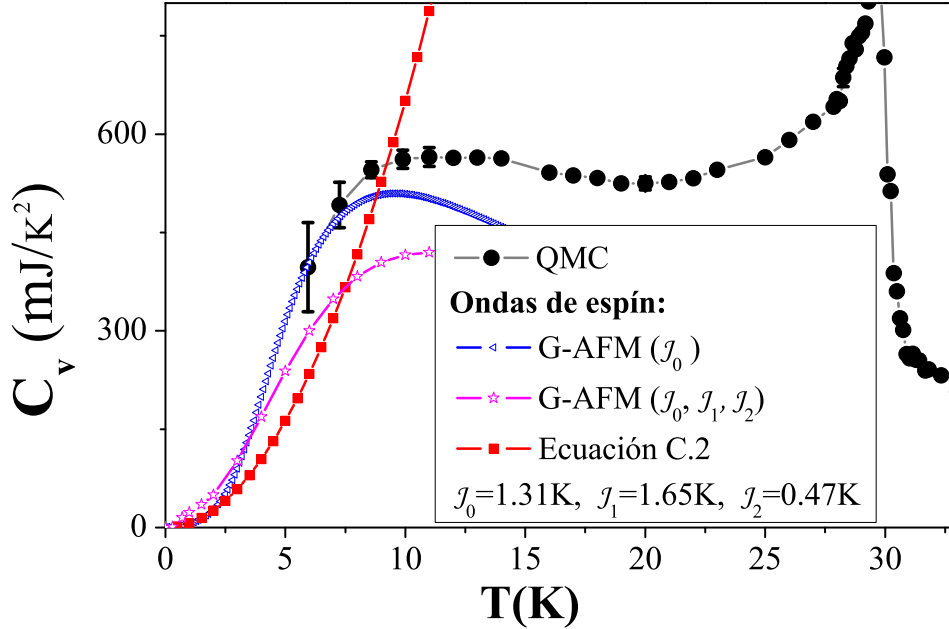


Figura C.1: Calor específico a bajas temperaturas utilizando diferentes modelos obtenidos con la técnica de ondas de espín.

Apéndice D

Constantes elásticas

Los sistemas de estudio de esta tesis ($GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$), no cuentan con estudios elásticos previos (o reportados). Aun así, durante el desarrollo del modelo de espines clásicos se definieron valores para las constantes elásticas. Los parámetros finales del modelo que permiten la reproducción óptima de la magnetostricción forzada a lo largo del eje a y el eje c utilizaron las constantes elásticas $C_{el,a}=70000\text{K}/\text{\AA}^2$ y $C_{el,c}=60000\text{K}/\text{\AA}^2$, respectivamente.

Este apéndice tiene por objetivo mostrar el origen de las constantes elásticas utilizadas en esta tesis. La determinación de éstas constantes implicó combinar dos procesos diferentes. En el primer proceso se utilizaron los módulos de Bulk reportados para sistemas similares, mientras que en el segundo, se utilizaron valores obtenidos a través de cálculos con DFT realizados por J.I. Facio y V. Vildosola. Sin embargo, como se verá en la ultima sección de este apéndice es la combinación de ambos resultados la que permitió determinar las constantes elásticas.

D.0.1. Sistemas $CeCoIn_5$ y $CeRhIn_5$

R. S. Kumer y colaboradores, reportaron los módulos de Bulk (\mathcal{K}) y el cociente entre los parámetros de red c/a para los sistemas $CeCoIn_5$ y $CeRhIn_5$. Estos valores son mostrados en la tabla D.1 [143, 144]. A su vez, los valores (*) de la tabla D.1 son los obtenidos en este trabajo.

<i>Monocrystal</i>	\mathcal{K} [GPa]	c/a
$CeCoIn_5$	78.4	1.621
$CeRhIn_5$	78.2	1.63
$GdCoIn_5$	-	1.63*
$GdRhIn_5$	-	1.60*

Tabla D.1: Módulos de Bulk y relaciones c/a .

La similitud encontrada para los cocientes c/a entre los sistemas $GdCoIn_5$, $GdRhIn_5$, $CeCoIn_5$ y $CeRhIn_5$ permitió utilizar un modulo de Bulk (\mathcal{K}) cercano a los reportados para los sistemas $CeCoIn_5$ y $CeRhIn_5$. Además, como \mathcal{K} no presenta grandes cambios en estos sistemas cuando se reemplaza el Co por Rh , se utilizó un valor único de $\mathcal{K}=78\text{GPa}$ para ambos sistemas ($GdCoIn_5$ y $GdRhIn_5$).

Asimismo, si se considera que el material es isotrópico, se puede utilizar la ecuación:

$$E = 3\mathcal{K}(1 - 2\nu) \quad (\text{D.1})$$

donde E es el modulo de Young, \mathcal{K} el modulo de Bulk y ν el coeficiente de Poisson.

En la aproximación más simple, la ecuación D.1 puede aproximarse a $E = 3\mathcal{K}$. Si se utiliza $\mathcal{K}=78\text{GPa}$, se obtiene un modulo de Young $E=234\text{GPa}$.

Sin embargo, se requiere encontrar una relación entre el modulo de Young E y la constante elástica C_{el} , debido a que en el modelo de espines clásicos se utilizó la energía elástica como:

$$\mathcal{E}_{el}(\delta a, \delta b, \delta c) = \frac{1}{2}C_{el} \sum_i (\delta a_i^2 + \delta b_i^2 + \delta c_i^2) \quad (\text{D.2})$$

Para encontrar la relación entre E y C_{el} , se puede escribir la energía elástica en función del modulo Young (se han considerando solamente las deformaciones a lo largo del eje a):

$$\mathcal{E}_{el,a}(\delta a) = \frac{1}{2}EV \left(\frac{\delta a}{a} \right)^2 \quad (\text{D.3})$$

donde V es el volumen y δa es la deformación del parámetro de red a . Debido a que en un sistema tetragonal el volumen es $V=a^2c$, se puede escribir la ecuación D.3 como:

$$\mathcal{E}_{el,a}(\delta a) = \frac{1}{2}E(a^2c) \left(\frac{\delta a}{a} \right)^2 = \frac{1}{2}E(c)(\delta a)^2 \quad (\text{D.4})$$

Al comparar la energía elástica (ecuación D.2) y la ecuación D.4 con solo deformaciones en el parámetro de red a , se encuentra la relación: $C_{el,a} = Ec$. Si se reemplazan en esta expresión $E=234\text{GPa}$, el parámetro de red c ($c=7.469\text{\AA}$ para el $GdCoIn_5$) y se realizan las conversiones de unidades se obtiene para la constante elástica un valor de $C_{el,a} \simeq 125000\text{K}/\text{\AA}^2$.

Si se realiza un desarrollo similar al descrito anteriormente, pero cuando la defor-

mación se realiza a lo largo del eje c . Se obtiene:

$$\mathcal{E}_{el,c}(\delta c) = \frac{1}{2}EV \left(\frac{\delta c}{c} \right)^2 = \frac{1}{2}Ec \left(\frac{a}{c} \right)^2 \delta a^2 \quad (D.5)$$

Al comparar esta expresión con la ecuación D.2 considerando solamente las deformaciones en el parámetro de red c se encuentra la relación: $C_{el,c} = Ec \left(\frac{a}{c} \right)^2$. De nuevo, si se reemplaza en esta expresión el modulo de Young, los parámetros de red a y c , se obtiene una constante elástica $C_{el,c} \simeq 46500\text{K}/\text{\AA}^2$.

D.0.2. Cálculos DFT

J.I. Facio y V. Vildosola, determinaron que las constantes elásticas en los sistemas de $GdCoIn_5$ son diferentes cuando se realizan esfuerzos en direcciones contrarias. Cuando la deformación se realiza únicamente a lo largo del eje a se obtiene $C_{el,a} \sim 52000\text{K}/\text{\AA}^2$. Mientras, que si la deformación se realiza a lo largo del eje c la constante es $C_{el,c} \sim 8000\text{K}/\text{\AA}^2$ (figura D.1 [165]).

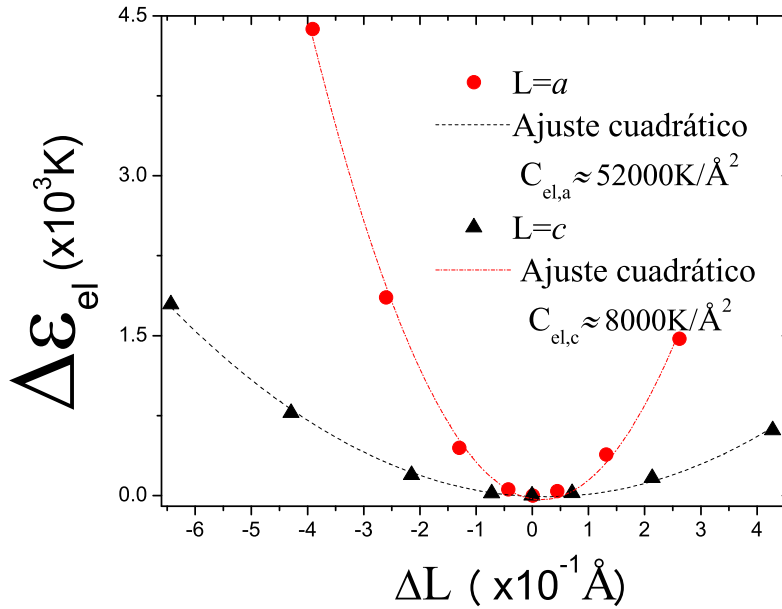


Figura D.1: Energía elástica con deformaciones a lo largo de a y c .

Asimismo, cálculos con DFT realizados por J.I. Facio y V. Vildosola, permitieron observar que existe una relación entre la deformación a lo largo del parámetro de red a y el parámetro de red c en el sistema $GdCoIn_5$. Estos resultados permiten obtener un coeficiente de Poisson $\nu \simeq 0.2$ (figura D.2 [165]).

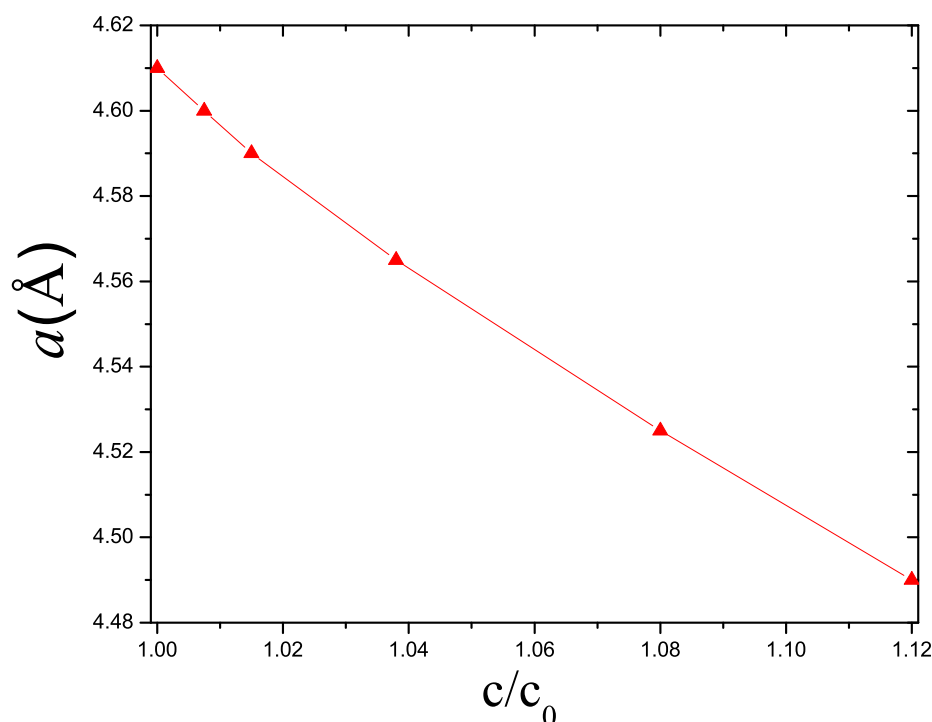


Figura D.2: Deformaciones en los parámetros de red a y c obtenidos a través de DFT.

D.0.3. Valores finales

Si se utiliza en la ecuación D.1 el modulo de Bulk ($\mathcal{K}=78\text{GPa}$) proveniente de los sistemas $CeCoIn_5$ - $CeRhIn_5$ y se utiliza el valor del coeficiente de Poisson determinado por los calculos de DFT ($\nu \simeq 0.2$), se obtiene un modulo de Young $E=140.4\text{GPa}$. Con este valor de E la constante elástica a lo largo del eje a es $C_{el,a} \simeq 76000\text{K}/\text{Å}^2$. Mientras que la constante elástica a lo largo del eje c es $C_{el,c} \simeq 30000\text{K}/\text{Å}^2$. La tabla D.2 resume las diferentes constantes elásticas encontradas y utilizadas.

$GdCoIn_5$	$CeRhIn_5(a)$	DFT	$CeRhIn_5(b)$	Valores Utilizados
$C_{el,a}$	125000	52000	76000	70000
$C_{el,c}$	46500	8000	30000	60000

Tabla D.2: Comparación entre las diferentes constantes elásticas determinadas. Todos los valores están dados en $\text{K}/\text{Å}^2$, donde $CeRhIn_5(a)$ y $CeRhIn_5(b)$ indican que se ha utilizado un coeficiente de Poisson $\nu=0$ y $\nu=0.2$, respectivamente.

El valor utilizado en el modelo final para el eje a es próximo a los obtenidos tanto en el $CeRhIn_5(a)$ como por los cálculos DFT. Para el eje c el mejor ajuste requirió un valor con un orden de magnitud similar al experimental ($CeRhIn_5(a)$) pero bastante mayor.

Bibliografía

- [1] J. Jensen, A. Mackintosh, Rare Earth Magnetism: Structure and Excitations, Vol. 1, Clarendon Press, 1991. [1](#), [2](#), [5](#), [17](#), [20](#), [111](#), [113](#), [123](#)
- [2] N. B. Ekreem, A. G. Olabi, T. Prescott, A. Rafferty, M. S. J. Hashmi, An overview of magnetostriction, its use and methods to measure these properties, J. Mater. Process. Technol. 191 (2007) 96–101. [1](#), [2](#)
- [3] C. J. Hsu, S. Prikhodko, C. Wang, L. Chen, G. P. Carman, Magnetic anisotropy in nanostructured Gadolinium, J. Appl. Phys. 111 (2012) 053916.
- [4] A. G. Olabi, A. Grunwald, Design and application of magnetostrictive materials, Mater. Des. 29 (2008) 469–483. [1](#)
- [5] G. Engdahl, Handbook of giant magnetostrictive materials, Elsevier, 1995. [1](#)
- [6] E. Hristoforou, A. Ktena, Magnetostriction and magnetostrictive materials for sensing applications, J. Magn. Magn. Mater. 316 (2007) 372–378.
- [7] H. Szymczak, From almost zero magnetostriction to giant magnetostrictive effects: recent results, J. Magn. Magn. Mater. 200 (1999) 425–438. [1](#), [2](#)
- [8] V. S. Sastri, J. C. Bunzli, V. R. Rao, G. Rayudu, J. Perumareddi, Modern aspects of rare earths and their complexes, Elsevier Science Publishers B.V., 2003. [1](#), [112](#)
- [9] R. L. Serrano, Determinacion de estructuras magneticas de nuevos compuestos intermetalicos, Tesis Doctoral, Instituto de Fisica, UNICAMP. [1](#), [6](#), [82](#), [113](#)
- [10] A. Christianson, E. Bauer, J. Lawrence, P. Riseborough, N. Moreno, P. Pagliuso, J. Sarrao, J. Thompson, E. Goremychkin, F. Trouw, M. Hehlen, R. McQueeney, Crystalline electric field effects in CeMIn₅ (M=Co,Rh,Ir): Superconductivity and the influence of Kondo spin fluctuations, Physical Review B. Condensed Matter and Materials Physics 70 (13) (2004) 134505–1–134505–9. [doi:10.1103/PhysRevB.70.134505](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.134505). [2](#)

- [11] M. Kenzelmann, T. Strassle, C. Niedermayer, M. Sigrist, B. Padmanabhan, M. Zolliker, A. Bianchi, R. Movshovich, E. Bauer, J. Sarrao, J. Thompson, Coupled superconducting and magnetic order in CeCoIn_5 , *Science* 321 (5896) (2008) 1652–1654. doi:[10.1126/science.1161818](https://doi.org/10.1126/science.1161818).
- [12] G. Knebel, D. Aoki, J.-P. Brison, L. Howald, G. Lapertot, J. Panarin, S. Raymond, J. Flouquet, Competition and/or coexistence of antiferromagnetism and superconductivity in CeRhIn_5 and CeCoIn_5 , *Physica Status Solidi (B) Basic Research* 247 (3) (2010) 557–562. doi:[10.1002/pssb.200983061](https://doi.org/10.1002/pssb.200983061).
- [13] J. Thompson, Z. Fisk, Progress in heavy-fermion superconductivity: CeIn_5 and related materials, *Journal of the Physical Society of Japan* 81 (1). doi:[10.1143/JPSJ.81.011002](https://doi.org/10.1143/JPSJ.81.011002).
- [14] R. Movshovich, M. Jaime, J. Thompson, C. Petrovic, Z. Fisk, P. Pagliuso, J. Sarrao, Unconventional superconductivity in CeIrIn_5 and CeCoIn_5 : Specific heat and thermal conductivity studies, *Physical Review Letters* 86 (22) (2001) 5152–5155. doi:[10.1103/PhysRevLett.86.5152](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.5152). 2
- [15] E. R. Callen, H. B. Callen, Static magnetoelastic coupling in cubic crystal, *Phys. Rev.* 129 (2) (1963) 578–593. 3, 15, 22
- [16] E. R. Callen, H. B. Callen, *Magnetostriction, forced magnetostriction, and anomalous thermal expansion in ferromagnets*, *Phys. Rev.* 139 (1965) A455–A471. doi:[10.1103/PhysRev.139.A455](https://doi.org/10.1103/PhysRev.139.A455).
URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.139.A455> 6, 15
- [17] E. R. Callen, H. B. Callen, The present status of the temperature dependence of magnetocrystalline anisotropy, and the $l(l+1)$ power law, *J. Phys. Chem. Solids* 27 (1966) 1271–1285. 15, 22, 113
- [18] E. Callen, *Magnetostriction*, *J. Appl. Phys.* 39 (2) (1968) 519–527. doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.2163507>.
URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/39/2/10.1063/1.2163507> 15
- [19] P. Morin, J. Rouchy, E. du Tremolet de Lacheisserie, *Magnetoelastic properties of RZn equiatomic compounds*, *Phys. Rev. B* 16 (1977) 3182–3193. doi:[10.1103/PhysRevB.16.3182](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.3182).
URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.16.3182> 16, 22
- [20] P. Morin, S. J. Williamson, *Isotropic magnetoelastic properties in Thulium intermetallic compounds*, *Phys. Rev. B* 29 (1984) 1425–1432. doi:[10.1103/](https://doi.org/10.1103/)

- PhysRevB.29.1425.
URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.29.1425> 16
- [21] P. Morin, D. Schmitt, [Origin of the magnetoelasticity in cubic rare-earth intermetallic compounds](#), Phys. Rev. B 23 (1981) 2278–2289. doi:10.1103/PhysRevB.23.2278.
URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.23.2278> 16, 113
- [22] P. Morin, J. Rouchy, D. Schmitt, [Susceptibility formalism for magnetic and quadrupolar interactions in hexagonal and tetragonal rare-earth compounds](#), Phys. Rev. B 37 (1988) 5401–5413. doi:10.1103/PhysRevB.37.5401.
URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.37.5401> 16, 21, 22, 113
- [23] E. W. Lee, [Magnetostriction and magnetomechanical effects](#), Reports on Progress in Physics 18 (1) (1955) 184.
URL <http://stacks.iop.org/0034-4885/18/i=1/a=305> 15
- [24] E. W. Lee, [The magnetoelastic behaviour of antiferromagnets having helical spin configurations](#), Proceedings of the Physical Society 84 (5) (1964) 693.
URL <http://stacks.iop.org/0370-1328/84/i=5/a=307> 15
- [25] A. del Moral, M. S. Brooks, [Field dependence of forced magnetostriction in cubic ferro, ferri and antiferromagnets](#), Journal of Physics C: Solid State Physics 7 (14) (1974) 2540.
URL <http://stacks.iop.org/0022-3719/7/i=14/a=017> 3, 15, 21
- [26] Y. Kalychak, V. Zaremba, R. Pottgen, M. Lukachuk, R. D. Hoffman, Handbok on the Physisc of Rare Earths. Chapter 218: Rare earth-Transition metal indides, Vol. 34, 2004. 4
- [27] N. V. Hieu, The structural study of $RTIn_5$ (T=Co, Rh) compounds, JETEAS 5 (2011) 576–580. 4
- [28] J. I. Facio, D. Betancourth, P. Pedrazzini, V. F. Correa, V. Vildosola, D. J. Garcia, P. S. Cornaglia, [Why the Co-based 115 compounds are different: The case study of \$GdMIn_5\$ \(M=Co, Rh, Ir\)](#), Phys. Rev. B. 91 (2015) 014409. doi:10.1103/PhysRevB.91.014409.
URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.014409> 4, 13, 24, 26, 76, 89, 91, 94, 115, 116, 200
- [29] E. Granado, [Investigating strongly correlated electron systems with synchrotron X-ray diffraction at LNLS](#), Physica B: Condensed Matter 354 (14)

- (2004) 320 – 325, proceedings of the Workshop At the Frontiers of Condensed Matter. Magnetism, Magnetic Materials, and their Applications. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2004.09.073>.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452604009706> 5, 11, 18, 26, 112, 123
- [30] E. Granado, B. Uchoa, A. Malachias, R. Lora-Serrano, P. G. Pagliuso, H. Westfahl, Magnetic structure and critical behavior of GdRhIn₅: Resonant X-ray diffraction and renormalization group analysis, Phys. Rev. B. 74 (2006) 214428. doi:[10.1103/PhysRevB.74.214428](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.214428).
URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.214428> 18, 20, 44, 75, 112, 117, 122, 128, 133, 137, 138, 139, 143, 155, 158, 166
- [31] K. Latka, R. Kmierz, M. Rams, R. Pottgend, Z. Naturforsch., Antiferromagnetic ordering in GdRhIn₅, ChemInform 59b (2004) 947–957. doi:[10.1002/chin.200451015](https://doi.org/10.1002/chin.200451015). 11, 26, 44, 111, 117, 128, 138
- [32] R. Lora-Serrano, D. J. Garcia, D. Betancourth, R. P. Amaral, N. S. Camilo, E. Estevez-Rams, L. A. Ortellado, P. G. Pagliuso, Dilution effects in spin 7/2 systems. the case of the antiferromagnet GdRhIn₅, J. Magn. Magn. Mater. 405 (2016) 304 – 310. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.12.093>.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030488531530963X> 5, 76, 84, 113
- [33] S. J. Blundel, Magnetism in Condensed Matter, Oxford University Press In, 2001. 6, 17, 18, 27, 76, 77
- [34] L. Oroszlany, A. Deak, Magnetism of Gadolinium: A first-principles perspective, Phys. Rev. Lett. 115 (2015) 1–5. 6
- [35] S. Y. Dankov, A. M. Tishin, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of Gadolinium, Phys. Rev. B 57 (1998) 3478–3490.
- [36] P. Caravan, J. Effrey, E. Thomas, J. McMuurry, R. B. Lauffer, Gadolinium III chelates as MRI contrast agents: Struture, dynamics, and applications, Chem. Rev 60A (1999) 2293–2352. 6
- [37] F. Freyne, Magnetoelastic anomaly in gadolinium, Phys. Rev. B. 5 (1971) 1327–1340. 6
- [38] H. Hof, K. Kronmuller, Magnetic properties of plastically deformed Gadolinium single crystal, Physica 80B (1975) 464–472.

- [39] J. W. Cable, W. C. Koehler, A neutron study of the spin reorientation transition in Gd, *J. Appl. Phys.* 53 (1984) 1904–1906.
- [40] D. J. W. Geldart, P. Hargraves, Anisotropy of the critical magnetic susceptibility of Gadolinium, *Phys. Rev. Lett.* 62 (1989) 2728–2731. [111](#)
- [41] U. Nitzsche, M. Richter, I. Chaplygin, K. Koepernik, I. Opahle, H. Eschrig, Electronic structure and magnetostriction in bulk Gadolinium, *J. Mag. Magn Mat.* (2004) 272–276 [doi:doi:10.1016/j.jmmm.2003.12.399](#). [6](#)
- [42] E. Frey, F. Schwabl, S. Henneberg, O. Hartmann, R. Wapplin, A. Kratzer, G. Klavvis, Determination of the universality class of Gadolinium, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 5142–5145. [6](#)
- [43] A. L. M. Doerr, M. Rotter, Magnetostriction in rare-earth based antiferromagnetism, *Adv. Phys.* 54 (2005) 1–66. [61](#), [111](#)
- [44] A. Ferdinand, A. Probst, A. Michels, R. Birringer, S. N. Kaul, Critical behaviour of nanocrystalline Gadolinium: evidence for random uniaxial dipolar universality class, *J. Phys.:Condens. Matter* 26 (2014) 056003. [6](#)
- [45] M. Colariati-tosti, S. L. Simak, R. Ahuja, L. Nordstrom, O. Eriksson, D. Aberg, S. Edvardsson, M. S. S. Brooks, Origin of the magnetic anisotropy of Gd metal, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 157201. [6](#)
- [46] M. Colariati-tosti, Theory of the magnetic anisotropy of Gd metal, *J. Magn. Magn. Mater* 1 (2004) 272–276. [6](#), [20](#), [111](#)
- [47] M. Colariati-tosti, T. Burkert, O. Eriksson, L. Nordstrom, M. S. S. Brooks, Theory of the temperature dependence of the easy axis of magnetization in hcp Gd, *Phys. Rev. B.* 72 (2005) 094423. [6](#)
- [48] R. Kruk, M. Ghafari, H. Hahn, D. Michles, R. Birringer, C. E. Krill, R. Kmiec, M. Marszalek, Grain-size-dependent magnetic properties of nanocrystalline Gd, *Phys. Rev. B.* 73 (2006) 054420.
- [49] P. M. Shand, J. G. Bohnet, J. Goertzen, J. E. Shield, D. Schmitter, G. Shelburne, D. L. Leslie-Pelecky, Magnetic behavior of melt-spun Gadolinium, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 184415.
- [50] A. Abdelouahed, M. Alouani, Magnetic anisotropy in Gd, GdN and GdFe₂ tuned by the energy of Gadolinium 4f states, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 054406.
- [51] M. Pylak, L. Dobrzynski, H. Sormann, Spin polarization of conduction electrons and electronic structure of Gadolinium, *Phys. Scr.* 88 (2013) 035708.

- [52] H. Jang, B. Y. Kang, B. Cho, M. Hashimoto, D. Lu, C. Burns, C. Kao, J. Lee, Observation of orbital order in half-filled 4f Gd compound, *Phys. Rev. Lett.* 117 (2016) 216404. 6
- [53] A. Lindbaum, M. Rotter, *Handbook of Magnetic Materials*. Chapter 4, Spontaneous magnetoelastic effects in Gadolinium Compounds, Vol. 14, Elsevier, 2002. 6, 113
- [54] M. Rotter, Magnetic properties in Gadolinium compounds, Tesis Doctoral. Technische Universität Dresden (2003). 8, 16, 20, 104
- [55] M. Doerr, M. Rotter, A. Devishvili, A. Stunault, J. J. Perenboom, T. Tsutaoka, A. Tanaka, Y. Narumi, M. Zschintzsch, M. Loewenhaupt, Magnetostructural irreversibilities in R_5Ge_3 ($R=Gd, Nd$) intermetallics, *J. Phys: Confer. Series* 150 (2009) 042025. 6
- [56] M. Rotter, M. Loewenhaupt, M. Doerr, A. Lindbaum, H. Sassik, K. Ziebeck, B. Beuneu, Dipole interaction and magnetic anisotropy in Gadolinium compounds, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 144418. doi:10.1103/PhysRevB.68.144418. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.68.144418> 7, 111
- [57] M. Rotter, M. Doerr, M. Loewenhaupt, A. Lindbaum, K. Ziebeck, B. Beuneu, Diffraction experiments on $GdCu_2In$ using hot neutrons, *Physica B: Condensed Matter* 350 (13) (2004) E63 – E66, proceedings of the Third European Conference on Neutron Scattering. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2004.03.018. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452604002613> 7
- [58] M. Rotter, M. Loewenhaupt, Magnetoelastic paradox: Absence of symmetry-breaking distortion below T_N in antiferromagnetic system without orbital moment, *EPL* 75 (2006) 160–166. 7, 8, 9, 109
- [59] M. Rotter, M. Loewenhaupt, The magnetoelastic paradox in $GdAg_2$ and $GdRu_2Si_2$, *J. Magn. Magn. Mater.* 310 (2007) 1383–1385. 9, 104
- [60] N. Mehboob, Magnetostriction of $GdAg_2$, $PrFe_4As_{12}$, and $GdVO_3$ measured with a capacitance dilatometer, Tesis de Maestría. Universität Wien (2009). 109, 113
- [61] N. Mehboob, M. Rotter, Thermal expansion and magnetostriction of $GdAg_2$ and relations to the magnetoelastic paradox, *Solid State Commun.* 15 (2011) 1112–1116. 7, 9
- [62] P. C. Canfield, B. K. Cho, K. W. Dennis, Magnetic properties of single crystal $GdNi_2B_2C$, *Phys. B: Phys. Cond. Matt.* 215 (1995) 337–343. 7

- [63] K. Tomala, J. P. Sanchez, P. C. Canfeld, Z. Drzazga, A. Winiarska, Squared spin modulated versus spiral like magnetic structures in $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$: A ^{155}Gd mossbauer effect investigation, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 8534–8541. [8](#), [10](#)
- [64] M. E. Massalami, A. Takeya, K. Hirata, M. Amara, R. M. Galera, D. Schimitt, Magnetic phase diagram of $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$: A ^{155}Gd two ion magnetoelasticity and anisotropic exchange couplings, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 144421. [22](#), [104](#)
- [65] G. A. Zvyagina, I. E. Chupis, V. D. Fil', K. R. Zhekov, Y. A. Avramenko, S. Ik. Lee, Magneto-elastic interaction and acoustic nonreciprocity in $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$, *J. Low. Temp. Phys.* 33 (2007) 952–956.
- [66] P. Normile, M. Rotter, C. Detlefs, J. Jensen, P. Canfeld, J. A. Blanco, Magnetic ordering in $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ revisited by resonant X ray scattering evidence for the double q model, *Phys. Rev. B* 88 (2013) 054413. [7](#), [8](#), [10](#)
- [67] K. H. Muller, G. Fuchs, S. L. Drechsler, V. N. Narozhnyi, Handbook of Magnetic Materials. Chapter 3, Magnetic and superconducting properties of rare earth borocarbides of the type $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$, Vol. 14, Elsevier, 1995. [7](#)
- [68] P. Canfield, B. Cho, K. Dennis, Magnetic properties of single crystal $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$, *Phys. B.* 215 (1995) 337–343. [8](#)
- [69] M. Rotter, A. Schneidewind, M. Doerr, Interpreting magnetic X ray scattering on Gd compounds using the McPhase simulation program, *Physica B. Condensed matter* 345 (2004) 231–234. [9](#), [111](#)
- [70] J. Jensen, M. Rotter, Magnetic double -q ordering of tetragonal $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$: A way to explain the magnetoelastic paradox, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 1–6. [9](#), [10](#), [104](#), [113](#)
- [71] N. V. Hieu, H. Shishido, T. Takeuchi, A. Thamizhavel, H. Nakashima, K. Sugiyama, R. Setta, T. D. Matsuda, Y. Haga, M. Hagiwara, K. Kindo, Y. Onuki, Unique magnetic properties of NdRhIn_5 , TbRhIn_5 , DyRhIn_5 and HoRhIn_5 , *J. Phys. Soc. Japan* 75 (2006) 074708. [11](#)
- [72] N. V. Hieu, Magnetic properties and crystalline electric field scheme in RRhIn_5 (R: Rare Earth), *J. Phys. Soc. Jpn.* 76 (2007) 1. [11](#), [73](#), [75](#), [76](#), [89](#), [116](#), [200](#)
- [73] D. Landau, E. M. Lifshitz, Quantum Mechanics: Non Relativist Theory. 3a Edition, Elsevier, 2013. [14](#)
- [74] E. P. Wohlfarth, Handbook of Magnetic Materials, Vol. 1, North-Holland Publishing Company, 1980. [15](#)

- [75] J. F. Janak, [Uniform susceptibilities of metallic elements](#), Phys. Rev. B. 16 (1977) 255–262. doi:10.1103/PhysRevB.16.255.
URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.16.255> 15
- [76] P. Morin, J. Rouchy, Z. Kazei, [Magnetic and magnetoelastic properties in tetragonal TbPO₄](#), Phys. Rev. B 50 (1994) 12625–12634. doi:10.1103/PhysRevB.50.12625.
URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.12625> 16
- [77] P. Morin, J. Rouchy, Z. Kazei, [Magnetoelastic properties and level crossing in HoVO₄](#), Phys. Rev. B 51 (1995) 15103–15112. doi:10.1103/PhysRevB.51.15103.
URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.51.15103> 16
- [78] H. A. Kramers, [L'interaction entre les atomes magnétogènes dans un cristal paramagnétique](#), Physica 1 (1) (1934) 182–192. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0031-8914(34)90023-9.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0031891434900239> 17
- [79] P. W. Anderson, [Antiferromagnetism. theory of superexchange interaction](#), Phys. Rev. 79 (1950) 350–356. doi:10.1103/PhysRev.79.350.
URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.79.350> 17
- [80] M. A. Ruderman, C. Kittel, [Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons](#), Phys. Rev. 96 (1954) 99–102. doi:10.1103/PhysRev.96.99.
URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.96.99> 17
- [81] R. Lora-Serrano, L. M. Ferreira, D. J. Garcia, E. Miranda, C. Giles, J. G. S. Duque, E. Granado, P. G. Pagliuso, [Structurally tuned magnetic properties of intermetallic antiferromagnets](#), Physica B: Condensed Matter 384 (12) (2006) 326 – 328, 1AW3M-05Proceedings of the Seventh Latin American Workshop on Magnetism, Magnetic Materials and their Applications. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2006.06.035.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452606013433> 18
- [82] T. Moriya, [New mechanism of anisotropic superexchange interaction](#), Phys. Rev. Lett. 4 (1960) 228–230. doi:10.1103/PhysRevLett.4.228.
URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.4.228> 19

- [83] K. H. J. Buschow, F. R. D. Boer, Physics of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 1, Kluwer Academic Publishers, 2003. [20](#), [21](#)
- [84] J. Mulak, Z. Gajek, The Effective Crystal Field Potential, Elsevier Science Ltda., 2000. [20](#), [21](#)
- [85] D. J. Newman, N. Betty, Crystal field handbook, Cambridge University Press, 2000. [20](#)
- [86] W. H. Stevens, Matrix elements and operator equivalents connected with magnetic properties of rare earth ions, Proc. Phys. Soc. A65 (1952) 209–215. [21](#)
- [87] M. T. Hutchings, Point charge calculations of energy levels of magnetic ions in crystalline electric fields, Solid. State. Phys. 16 (1964) 227–273. [21](#)
- [88] R. J. Elliott, Magnetic Properties of Rare Earth Metals, Springer Science Business, 1971. [21](#)
- [89] W. M. Lai, D. H. Rubin, E. Kreml, Introduction to continuum mechanics, Butterworth - Heinemann, 2009. [22](#)
- [90] J. Fernandez, A. Aligia, Private conversation. [22](#), [181](#), [183](#)
- [91] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, Vol. 1, John Wiley & sons, 1996. [29](#)
- [92] A. Sandvik, J. Kurkijärvi, Quantum Monte Carlo simulation method for spin systems, Phys. Rev. B. 43 (1991) 5950–5961. [34](#), [185](#)
- [93] F. Alet, [A Quick introduction to Quantum Monte Carlo methods](#), Univ. Paul Sabatier Toulouse.
URL <http://alps.comp-phys.org/mediawiki/images/d/d8/QMC.PSI.pdf> [37](#)
- [94] O. F. Syljuåsen, A. W. Sandvik, Quantum Monte Carlo with direct loop, Phys. Rev. E. Statical, Nonlinear, and soft Matter Physics 046701 (4) (2002) 1–28. [38](#)
- [95] ALPS, [Project](#).
URL <http://alps.comp-phys.org> [38](#), [186](#)
- [96] ALPS, [Todo Group](#), Department of physics. University of Tokyo.
URL <http://exa.phys.s.u-tokyo.ac.jp/en/projects/> [38](#)
- [97] P. D. Loly, Spin wave theory of the Heisenberg model for large spin and the classical limit, Annals of physics 56 (1970) 40–57. [40](#)

- [98] E. H. Lieb, The classical limit of quantum spin systems, *Commun. math. Phys.* 31 (1973) 327–340.
- [99] D. A. Garanin, K. Kladko, P. Fulde, Quasiclassical Hamiltonians for large spin systems, *J. Eur. Phys. B.* 14 (2000) 293–300.
- [100] National Research Council. Condensed Matter and materials physics. Basic Research for tomorrow's technology, Vol. 14, The National Academies Press, 1995.
- [101] C. L. Henley, Lectura 4.1. Spin Hamiltonians and exchange interactions, P654, 2008. 40
- [102] Wolfram Research. Wolfram Mathematica.
URL <http://www.wolfram.com/mathematica/> 40
- [103] Z. Fisk, J. P. Remeika, Chapter 81: Growth of Single Crystal from Molten Metal Fluxes, Vol. 12, Elsevier Science Publishers B.V, 1989. 48
- [104] P. C. Canfield, Z. Fisk, Growth of single crystal from metallic fluxes, *Philos. Mag. B* 65 (1992) 1117–1123. 48
- [105] C. R. Brundle, J. C. A. Evans, S. Wilson, Encyclopedia of materials characterization, Manning Publications Co., 1992. 50
- [106] B. D. Cullity, Elements of X Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1956. 51
- [107] User manual: MPMS-5S Magnetic Property Measurement System. 52
- [108] G. M. Schmiedeshoff, A. W. Lounsbury, D. J. Luna, S. J. Tracy, A. J. Schramm, S. W. Tozer, V. F. Correa, S. T. Hannahs, T. P. Murphy, E. C. Palm, A. H. Lacerda, S. L. Budko, P. C. Canfield, L. Smith, J. C. Lashley, J. C. Cooley, Versatile and compact capacitive dilatometer, *Rev. Sci. Instrum* 77 (2006) 1–7. 54, 55, 61
- [109] F. R. Kroegner, C. A. Swenson, Absolute linear thermal expansion measurements on Cooper an Aluminum from 5 to 320K, *J. Appl. Phys.* 48 (1977) 853–864. 54, 60, 61
- [110] User manual: Ultra-Precision Capacitance Bridge AH2700A 50 Hz-20 kHz., 2003.
URL <http://www.andeen-hagerling.com/ah2700a.htm> 56, 57
- [111] D. Perez, Diseño e implementación de MEMS para mediciones de transiciones de fase en sistemas de vórtices superconductores con desorden, Tesis Doctoral, Instituto Balseiro, Universidad del Cuyo, 2015. 57

- [112] User manual: Cryostat Oxford Instruments, 1999. 57, 66
- [113] User manual: LTC-21 Temperature Controller Conductus. 58
- [114] W. D. Callister., D. G. Rethwisc, Materials Science and Engineering: An Introduction, Jhon Wiley & Sons, 2009. 59
- [115] R. P. Reed, Thermal Expansion, Clarendon Press, 1983. 59
- [116] H. E. Burke, Handbook of Magnetic Phenomena, Van Nostrand Reinhold Company Inc, 1986. 61
- [117] J. M. Chicharro, Estudio de la magnetostricción por interferometria de Speckle, Tesis Doctoral, Universidad Politecnica de Madrid (2000). 61
- [118] P. Pedrazzini, Estudio comparativo de inestabilidades magnéticas en compuestos de Cerio, Tesis Doctoral, Instituto Balseiro, Universidad del Cuyo (2003). 62
- [119] G. Jorge, Excitaciones magnéticas en superconductores de alta temperatura crítica y otros sistemas fuertemente correlacionados, Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires (2004). 63, 64
- [120] S. Tagliati, A. Rydh, Classical temperature modulated calorimetry: A review, Thermochimic Acta 304-305 (1997) 1–26. 64
- [121] S. Tumanski, Handbook of magnetic measurement, Taylor & Francis group, CRC Press, 2011. 66
- [122] User manual: Keithley Model 182 Sensitive Digital voltmeter. 66
- [123] User manual: Keithley Model 220 Programable current Source. 66
- [124] G. Dyos, The Handbook of Electrical Resistivity, The Institution of Enegineering and Technology, 2012. 67
- [125] Kalychak, Composition and crystal structure of rare earths Co In compounds, J. Alloys Compd. 291 (1999) 80–88. 72
- [126] M. R. Eskildsen, C. D. Dewhurst, B. W. Hoogenboom, C. Petrovic, P. C. Canfield, Hexagonal and square flux line lattices in CeCoIn_5 , Phys. Rev. Lett. 90 (2003) 187001. doi:10.1103/PhysRevLett.90.187001. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.90.187001> 73
- [127] X. F. Wang, T. Wu, G. Wu, H. Chen, Y. L. Xie, J. J. Ying, Y. J. Yan, R. H. Liu, X. H. Chen, Anisotropy in the electrical resistivity and susceptibility of superconducting BaFe_2As_2 single crystals, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 117005.

- [doi:10.1103/PhysRevLett.102.117005](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.117005).
URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.102.117005> 73
- [128] P. G. Pagliuso, J. D. Thompson, M. F. Hundley, J. L. Sarrao, Z. Fisk, Crystal structure and low temperature magnetic properties of $R_mMIn_{(3m+2)}$ compounds ($M=Rh$ or Ir ; $m=1,2$; $R=Sm$ or Gd), Phys. Rev. B 63 (2001) 1. 73
- [129] G. H. Dieke, H. M. Crosswhite, The spectra of the doubly and triply ionized rare earths, Appl. Opt. 2 (1963) 675–686. 77, 182
- [130] H. P. Myers, W. Sucksmith, The spontaneous magnetization of Cobalt, Proc. R. Soc. Lond. A 207 (1951) 427–446. 79
- [131] R. N. Grass, W. J. Stark, Gas phase synthesis of FCC-Cobalt nanoparticles, J. Mater. Chem. 16 (2006) 1825–1830. 79
- [132] M. B. Fontes, J. C. Trochez, B. Giordanengo, S. L. Budko, D. R. Sanchez, E. M. Baggio-Saitovitch, M. A. Continentino, [Electron-magnon interaction in \$RNiBC\$ \(\$R=Er, Ho, Dy, Tb, \text{ and } Gd\$ \) series of compounds based on magnetoresistance measurements](#), Phys. Rev. B. 60 (1999) 6781–6789. [doi:10.1103/PhysRevB.60.6781](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.6781).
URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.60.6781> 81
- [133] A. J. Devang, C. V. Tomy, S. K. Malik, [Magnetic, transport and thermal properties of ternary indides \$R_2CoIn_8\$ \(\$R=rare \text{ earths and } Y\$ \)](#), J. Phys.: Condens. Matter. 19 (13) (2007) 136216.
URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/19/i=13/a=136216> 81
- [134] Y. I. Spichkin, A. M. Tishin, K. A. Gschneidner, Elastic properties of a high purity Gadolinium single crystal, J. Magn. Magn. Mater. 204 (1999) 5–10. 84
- [135] S. Y. Dankov, A. M. Tishin, V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Magnetic phase transitions and magnetothermal properties of Gadolinium, Phys. Rev. B 57 (1998) 5–10. 84
- [136] D. Betancourth, J. I. Facio, P. Pedrazzini, C. B. R. Jesus, P. G. Pagliuso, V. Vildosola, P. S. Cornaglia, D. J. Garcia, V. F. Correa, [Low temperature magnetic properties of \$GdCoIn_5\$](#) , J. Magn. Magn. Mater. 374 (2015) 744–747. [doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.09.024](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.09.024).
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885314008440> 85, 89, 113
- [137] D. C. Wallace, Thermodynamics of Crystals, Vol. 1, 1998. 90

- [138] P. Cermak, M. Divis, M. Kratochvilova, P. Javorsky, [Specific heat study of \$R_2RhIn_8\$ \(\$R=Y, La, Lu\$ \) compounds](#), Solid State Commun. 163 (2013) 55 – 59. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2013.03.028>.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109813001531> 90
- [139] D. Betancourth, V. F. Correa, D. J. Garcia, Evidence of a low energy anisotropy in $GdCoIn_5$, J. Low. Temp. Phys. 179 (2015) 90–93. doi:[10.1007/s10909-014-1233-2](https://doi.org/10.1007/s10909-014-1233-2). 111, 112
- [140] M. S. S. Brooks, D. A. Goodings, [Spin wave theory of the magnetocrystalline anisotropy in Gadolinium metal](#), Journal of Physics C Solid State Physics 1 (5) (1968) 1279.
URL <http://stacks.iop.org/0022-3719/1/i=5/a=316> 111, 127, 140
- [141] A. Szytula, J. Leciejewicz, Handbook on the physics and chemistry of rare earths. Chapter 83: Magnetic properties of ternary intermetallic compounds of the RT_2X_2 type, Vol. 12, Elsevier Science Publishers B.V, 1989. 113
- [142] A. Szytula, Handbook of Magnetic Materials. Chapter 2, Magnetic properties of ternary intermetallic rare earth compounds, Vol. 6, Elsevier Science Publishers B.V, 1996. 113
- [143] R. S. Kumar, L. Cornelius, J. L. Sarrao, Compressibility of $CeMIn_5$ and $CeMIn_8$ ($M= Rh, Ir$ and Co) compounds, Phys. Rev. B 70 (2004) 214526. 116, 201
- [144] R. S. Kumar, H. Kohlmann, B. E. Light, L. Cornelius, V. Raghavan, T. W. Darling, J. L. Sarrao, Anisotropic elastic properties of $CeRhIn_5$, Phys. Rev. B 69 (2004) 014515. 116, 201
- [145] D. C. Johnston, [Magnetic dipole interactions in crystals](#), Phys. Rev. B 93 (2016) 014421. doi:[10.1103/PhysRevB.93.014421](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.014421).
URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.93.014421> 119, 123
- [146] M. L. M. Rotter, Magnetic structure of $GdCu_2$, J. Magn. Magn. Mater. 214 (2000) 281–290. 127
- [147] J. I. Facio, Una estrategia de principios de primeros principios para el estudio de sistemas multiorbitales fuertemente correlacionados., Tesis Doctoral, Instituto Balseiro, Universidad del Cuyo. 132
- [148] F. Arante, D. J. Garcia, Private conversation. 140

- [149] B. G. Wybourne, Energy levels of trivalent Gadolinium and ionic contributions to the ground state splitting, *Phys. Rev* 148 (1966) 317–327. [181](#)
- [150] W. V. Linden, A Quantum Monte Carlo approach to many body physics, *Phys. Rep.* 2-3 (1992) 53–102. [185](#)
- [151] H. Q. Ding, Phase transition and thermodynamics of quantum XY model in two dimensions, *Phys. Rev. B.* 45 (1991) 230–242. [185](#)
- [152] Y. Okabe, M. Kikuchi, Quantum Monte Carlo simulation of the spin 0.5 XXZ model on the square lattice, *J. Phys. Soc. Jpn.* 57 (1988) 4351–4358. [185](#)
- [153] J. D. Reger, A. P. Young, Monte Carlo simulation of the spin 0.5 Heisenberg antiferromagnet on a square lattice, *Phys. Rev. B.* 37 (1988) 5978–5981. [185](#)
- [154] M. S. Makiv, H. Ding, Two dimensional spin 0.5 Heisenberg antiferromagnet: A Quantum Monte Carlo study, *Phys. Rev. B.* 43 (1990) 3562–3574. [185](#)
- [155] O. A. Petrenko, C. Ritter, M. Yethiraj, D. M. Paul, Investigation of the low temperature spin liquid behavior of the frustrated magnet *Gadolinium Gallium Garnet*, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 4570–4573. [186](#)
- [156] S. S. Sosin, L. A. Prozorova, A. I. Smirnov, A. I. Golov, I. B. Berkuto, O. A. Petrenko, G. Balakrishnan, M. E. Zhitomirsky, Magnetocaloric effect in Pyrochlore antiferromagnet $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, *Phys. Rev. B.* 71 (2005) 094413. [186](#)
- [157] E. P. Nobrega., N. A. de Oliveira., P. J. von Rankeand, A. Troper, Monte Carlo calculations of the magnetocaloric effect in $\text{Gd}_5\text{Si}_x\text{Ge}_{4-x}$ compounds, *Phys. Rev. B.* 72 (2005) 134426. [186](#)
- [158] F. Alet, P. Dayal, A. Grzesik, A. Honecker, M. Korner, A. Lauchli, S. Manmana, P. McCulloch, F. Michel, R. Noack, G. Schmid, U. Schollwock, F. Stockli, S. Todo, S. Trebst, M. Troyer, P. Werner, S. Wessel, The ALPS project: Open source software for strongly correlated system, *J. Phys. Soc. Jpn.* 74 (2005) 30–35. [186](#)
- [159] B. C. Melot, K. Page, R. Seshadri, E. M. Stoudenmire, L. Balents, D. L. Bergman, T. Proffen, Magnetic frustration on the Diamond lattice of the A-Site magnetic spinels CoAl_2Ga_4 : The role of lattice expansion and site disorder, *Phys. Rev. B.* 80 (2009) 104420. [186](#)
- [160] F. Kormann, A. Dick, T. Hickel, J. Neugebauer, Rescaled Monte Carlo approach for magnetic systems: Ab initio thermodynamics of BCC Iron, *Phys. Rev. B.* 81 (2010) 134425. [186](#)

-
- [161] D. C. Johnston, R. J. McQueeney, B. Lake, A. Honecker, M. E. Zhitomirsky, R. Nath, Y. Furukawa, V. P. Antropov, Y. Sing, Magnetic exchange interactions in BaMn_2As_2 , a case study of the J_1 , J_2 , J_c Heisenberg model, Phys. Rev. B. 84 (2011) 094445. [186](#), [187](#)
- [162] R. Nath, K. M. Ranjith, B. Roy, D. C. Johnston, Y. Furukawa, A. A. Tsirlin, Magnetic transitions in the spin 2.5 frustrated magnet BiMn_2PO_6 and strong lattice softening in BiMn_2PO_6 and BiZn_2PO_6 below 200K, Phys. Rev. B. 90 (2014) 024431. [187](#)
- [163] J. S. Smart, Effective fields theories of magnetism, W.B. Saunders Company, 1966. [195](#)
- [164] J. A. Blanco, D. Gignoux, D. Schmitt, Specific heat in some Gadolinium compounds. II Theoretical model, Phys. Rev. B 43 (1991) 13145. [195](#)
- [165] J. I. Facio, V. Vildosola, Private conversation. [203](#)

Publicaciones asociadas

1. **Magnetostriction Reveals Orthorhombic Distortion in Tetragonal Gd-compounds** D. Betancourth, J.I. Facio, J. Fernández, V. Vildosola, P. S. Cornaglia, D. J. García, V. F. Correa, A. Aligia and R. Lora-Serrano. Accepted: Physical Review B (2019).
2. **Low-temperature magnetic properties of GdCoIn₅**. D. Betancourth, J.I. Facio, P. Pedrazzini, C. B. R. Jesús, P. G. Pagliuso, V. Vildosola, P. S. Cornaglia, D. J. García and V. F. Correa. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. Volume 374 (2015) 744-747. DOI: 10.1016/j.jmmm.2014.09.024.
3. **Evidence of a Low Energy Anisotropy in GdCoIn₅**. D. Betancourth, D. J. García and V. F. Correa. Journal of Low Temperature Physics. Volume 179, Issue 1-2 (2015) 90-93. DOI: 10.1007/s10909-014-1233-2.
4. **Lattice specific heat for the RMIIn₅ (R=Gd, La, Y; M=Co, Rh) compounds: Non-magnetic contribution subtraction**. J. I. Facio, D. Betancourth, N. R. Cejas Bolecek, G. A. Jorge, P. Pedrazzini, V. F. Correa, P. S. Cornaglia, V. Vildosola and D. J. García. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. Volume 407 (2015) 406-411. DOI: 10.1016/j.jmmm.2016.01.053.
5. **Why the Co-based 115 compounds are different: The case study of GdMIIn₅ (M=Co, Rh, Ir)**. J. I. Facio, D. Betancourth, P. Pedrazzini, V. F. Correa, V. Vildosola, D. J. García and P. S. Cornaglia. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. Volume 91, Issue 1, (2015) 014409. DOI: 10.1103/PhysRevB.91.014409.
6. **Dilution effects in spin 7/2 systems. The case of the antiferromagnet GdRhIn₅**. R. Lora-Serrano, D. J. García, D. Betancourth, R. P. Amaral, N. S. Camilo, E. Estévez-Ramos, G. Z. Ortellado and P. G. Pagliuso. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. Volume 405, (2016) 304-310. DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.12.093.

Publicaciones no asociadas al tema de la tesis:

1. **Evidence for a dimensionality crossover at the disappearance of magnetism in the Kondo lattice alloy $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$.** J. G. Sereni, M. Gomez Berisso, D. Betancourth, V. F. Correa, N. Caroca Canales and C. Geibel. Physical Review B, Volume 89, Issue 3, 7 January 2014, Article number 035107. DOI: 10.1103/PhysRevB.89.035.107.
2. **Remarkable magnetostructural coupling around the magnetic transition in $\text{CeCo}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{Si}$** V. F. Correa, D. Betancourth, J.G. Sereni, N. Caroca Canales and C. Geibel. Journal of Physics Condensed Matter. JPCM – 106992.

Agradecimientos

Esta tesis es el resultado de muchas interacciones, pero después de hablar de las interacciones magnéticas, es momento de hablar de las interacciones humanas o no tan “humanas”.

Este trabajo no habría sido posible sin la influencia directa o indirecta de muchas personas e instituciones, a las que agradezco profundamente por estar presentes en las distintas etapas de elaboración de este documento.

Este trabajo tiene sus pilares en mi director Víctor Correa y mi codirector Daniel García. Fui muy afortunada al trabajar con ustedes, gracias por la dedicación y la generosidad al brindarme la oportunidad de recurrir a sus capacidades y experiencias científicas. Mil gracias por todo el apoyo incondicional, la motivación a la investigación y el gran compromiso para conmigo.

La mezcla experimental-teórico fue posible gracias a dos grupos de investigación: el grupo de Bajas Temperaturas y el grupo de Teoría de la materia condensada. Más allá de sus equipamientos, son la calidez humana y la fraternización, los mayores aportes a mi formación. En particular, doy gracias a Gladys Nieva, Julio Guimpel, Pablo Pedrazzini, René Cejas, Javier Luzuriaga, Victoria Ale y Sergio Encina, quienes siempre estuvieron dispuestos a brindarme orientaciones para poder lograr mediciones exitosas. También mis agradecimientos especiales para Pablo Cornaglia, Jorge Facio, Armando Aligia y Joaquin Fernandez gracias por toda la motivación y sus valiosos aportes. Un agradecimiento especial a los miembros del jurado Gladys, Sebastian y Luis Manuel por toda su colaboración en la culminación exitosa de esta etapa de la tesis.

La realización experimental de este trabajo implicó la construcción, maquinado y adquisición de muchas piezas. Estos procesos fueron ajenos a mi conocimiento pero conté con grandes técnicos que siempre estuvieron dispuestos a colaborar. Gracias al grupo de técnicos de Bajas Temperaturas Santiago, Rodolfo, Gerardo y Pablo. Quienes construyeron y maquinaron piezas que van desde los portamuestras hasta los tubos de la centrifugadora. Además, estuvieron al tanto del Helio y el Nitrogeno indispensable

para las mediciones. Gracias al grupo de técnicos de Vidreoplastia del CAB quienes ayudaron en la manipulación de las ampollas de cuarzo y rediseñaron en función de nuestras necesidades los procesos para cerrar los crisoles de mayor tamaño. Al grupo de nuevos materiales y dispositivos, en especial a Antonio Palacios que con gran dedicación y total empatía nos construyó nuevos crisoles a medida.

Asimismo, personas externas al instituto Balseiro también realizaron valiosos aportes durante esta tesis. Gracias a Veronica Vildosola (Centro Atómico Constituyentes) y su colaboración con los cálculos DFT. Gracias a Raimundo Lora-Serrano (Universidad de Uberlandia) y su confianza al compartir conmigo su conocimiento en el crecimiento de monocristales, las muestras de $GdRh(Cd_xIn_{1-x})_5$ y la experiencia de trabajar en el sincrotrón. Gracias a Guillermo Jorge (Universidad de Buenos Aires) quien nos ayudo a incorporar en el laboratorio de Bajas Temperaturas el microcalorímetro de membrana, lo que nos permitió realizar mediciones de calor específico en muestras con masas muy pequeñas.

De igual manera, quiero reconocer la labor del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) a su programa de becas con países Latinoamericanos y al Instituto Balseiro (IB), por fomentar e incentivar la investigación científica, sin las cuales todo este trabajo no sería posible.

No puedo olvidar en estas líneas a todos aquellas personas externas a mi trabajo de investigación, pero que fueron valiosa compañía en lejanías de mi Pereira (la Querendona, trasnochadora y morena). Los almuerzos de BT siempre fueron una muy buena excusa para una buena charla “gastronómica” gracias por compartirlo conmigo: Julian, Raúl, Jazmin, Gonzalo e Ignacio. Maravillosas personas he conocido durante mi estadía en Bariloche y fueron un soporte esencial para mi, gracias por todo el cariño a Luciano, Ana Lobo, Nadia de La Rosa y Alexandra. Los amigos que hice en el pabellón y a toda la comunidad colombiana: Ana Carola, Lisbeth, Belen, Sergio, Lucia, Pablo, Giovanni, Ibonne... Agradezco también a los amigos de la vida, que durante estos años siempre me acompañaron en la distancia Lina, Alejandra, Natalia, Daladier, Marcela, Mauro, Galle y Jaime.

Por último, agradecer a quienes siempre han estado conmigo: a Dios y a mi familia. A mis abuelos y a mis padres gracias por brindarme un hogar cálido y enseñarme que la perseverancia y el esfuerzo son el camino para lograr los objetivos.